Pharmaceuti... Chemie

Friedrich August Flückiger

Digitized by Google

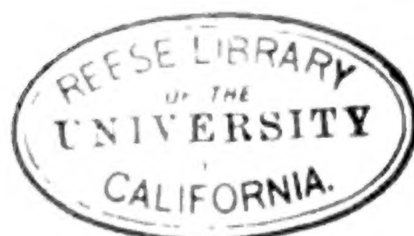
PHARMACEUTISCHE CHEMIE

VON

F. A. FLÜCKIGER

ZWEITE NEUBEARBEITETE AUFLAGE

ERSTER TEIL



BERLIN 1888.
R. GAERTNER'S VERLAG, H. HEYFELDER.
SW. SCHÖNEBERGERSTRASSE 26.

RS421 .F5 v.1

Vorwort.

Das vorliegende Buch hat sich, auch ausserhalb des deutschen Sprachgebietes, insoweit Gönner erworben, dass es heute in neuer Bearbeitung den Versuch wiederholen darf, „Pharmaceutische Chemie“ vorzuführen, obwohl schon dieser Ausdruck gelegentlich beanstandet wird.

Noch weit mehr als 1879 kann gegenwärtig auf den Reichtum der chemischen Literatur hingewiesen werden; sie bietet eine überaus grosse Auswahl von höchst gediegenen Werken, welche entweder in Kürze zur Einführung in die Wissenschaft dienen oder neben umfassender theoretischer Grundlage bald mehr bald weniger auch die unübersehbaren Thatsachen in systematischer Folge hervortreten lassen.

Der vorliegende Versuch des Verfassers, näher auf die Eigenart der für unser Fach wichtigen Substanzen einzugehen, hat sich auf die Bekanntschaft mit jenen literarischen Hülfsmitteln zu stützen, sowie auch auf eigene Beobachtung, legt sich aber die Beschränkung auf, nicht zu wiederholen, was jenen Werken leicht entnommen werden kann. Unter jenen Voraussetzungen allein wird es gelingen können, die chemischen Arzneistoffe in das richtige Licht zu rücken.

Welche Verbindungen hier als wichtig zu betrachten sind, ist je länger je schwieriger zu entscheiden, da jeder Tag neue Heilmittel aus der unerschöpflichen Pflanzenwelt wie nicht minder aus der rastlosen Synthese hervorgehen

lässt, von denen allerdings manche am nächsten Abend wieder dauernd verschwinden. Nur um eine Auswahl konnte es sich hier handeln; der Verfasser giebt sich der Hoffnung hin, dass sie in der Hauptsache als zweckdienlich gebilligt werde, und hegt den gleichen Wunsch mit Bezug auf die Behandlung des Stoffes. Letzteres namentlich auch in einem Puncte: die neue Ausgabe der Pharmacopoea Germanica hat durch ihre Prüfungsvorschriften eine beispiellose Kritik entfesselt, welche zu allgemeinem Nutz und Frommen eine Fülle wertvoller Erfahrung zeitigt. Diese hier vollständiger herbeizuziehen, würde nicht unmöglich gewesen sein, wurde aber als unzweckmässig erachtet, da es ja auch auf diesem Gebiete nicht an besondern, sowohl umfangreichen als kürzern Werken fehlt. Auch sind z. B. die Erörterungen über die Prüfung des Opiums und der Chininsalze noch allzu sehr in vollem Flusse, um hier schon ein abschliessendes Urteil zu gestatten.

Der Druck des Buches hat im Spätjahre 1886 begonnen; es ist ersichtlich, dass einige wünschenswerte neuere Angaben nicht mehr Aufnahme finden konnten, darunter auch diejenigen über Lithiumcarbonat, welche im Archive der Pharmacie 225 (1887) 509 niedergelegt sind.

Strassburg,
Pharmaceutisches Institut der Universität.

Der Verfasser.

Übersicht des Inhaltes.

Erster Teil.

Zweiter Teil.

Verbindungen des Kohlenstoffes.

Erste Hälfte:

Nichtaromatische Verbindungen.

Verbindungen des Kohlenstoffes.

Zweite Hälfte:

Benzol und seine Derivate (Aromatische Substanzen).

XLIII. Künstlich dargestellte, den Alcaloïden vergleichbare Verbindungen.

ANHANG.

Erster Teil.

I. Nichtmetallische Elemente.

§ 1. Chlor.

Vorkommen. Mit Natrium, Kalium, Magnesium verbunden, besonders im Meerwasser und den daraus entstandenen Salzablagerungen (vergl. z. B. bei Chlornatrium und Kaliumsulfat).

Darstellung. Ein Gemenge von 1 Teil Braunstein und 1 Teil Kochsalz wird übergossen mit 2 Teilen roher, vorher mit 1 Teil Wasser verdünnter Schwefelsäure. Die beiden letzteren Substanzen wirken zunächst auf einander:

$$NaCl + SO^4H^2 = \underset{\text{Mononatriumsulfat}}{SO^4\,Na\,H} + HCl.$$

hierauf die daraus hervorgehende Salzsäure auf Braunstein und Schwefelsäure: $MnO^2 + 2\,HCl + SO^4H^2 = 2\,OH^2 + SO^4\,Mn + 2\,Cl.$ Der ganze Chlorgehalt des Kochsalzes wird also frei gemacht. Diese Reactionen erfordern 2 Molecüle $NaCl = 117$, 3 Mol. Schwefelsäure $= 3 \times 107 = 321$ $(3 \times 98 = 294$, wenn sie wasserfrei wäre) und 1 Mol. $MnO^2 = 87$: der Überschuss an letzterem in der obigen Vorschrift ist gerechtfertigt durch die Erwägung, dass der Braunstein gewöhnlich nicht reines Hyperoxyd ist und dass er bei seinem hohen specifischen Gewichte, ungefähr 5, verhältnismässig wenig Oberfläche bietet. Es ist daher zweckmässig, das Mineral in kleineren Stücken, nicht gepulvert, anzuwenden. Das Chlorgas wird über Wasser aufgefangen.

Die Grossindustrie stellt Chlor nach anderen Methoden dar, wie bei Salzsäure (§ 37) und bei Chlorkalk (§ 104) erwähnt, z. B. durch Glühen von Magnesiumoxychlorid.

Eigenschaften. Das spec. Gewicht des Chlors beträgt 2.45 (Luft = 1.00, Wasserstoff = 0.0693), d. h. 35.5 mal mehr als das des Wasserstoffes; 1 Liter Chlor wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 3.17 Gramm.

Die grünlich gelbe Farbe des Chlorgases geht mehr in gelb über, wenn dasselbe zu einer Flüssigkeit von 1.3 sp. Gew. verdichtet wird, wozu ein Druck von 4 Atmosphären bei 15° hinreicht. Bei —102° bildet das Chlor gelbe Krystalle und gelangt bei —33° zum Sieden. Dasselbe wirkt heftig auf die meisten organischen Stoffe und tödlich auf den Organismus selbst.

Wasser von 15° vermag etwas über 2 Raumteile Chlor aufzunehmen, bei 10° gegen 3. Bei Temperaturen in der Nähe von 0° vereinigt es sich mit Wasser zu gelben Octaëdern $Cl^2 + 10\,OH^2$, welche in zugeschmolzenen Röhren bis gegen 40° haltbar sind; sie scheinen dem regulären Krystallsystem anzugehören.

Chlorwasser. — Liquor chlori, Aqua chlorata.

Zu innerlicher Darreichung wird eine Auflösung des Gases in Wasser vorrätig gehalten.

Darstellung des Chlorwassers. Man erwärmt rohe Salzsäure gelinde mit kleinen Stücken Braunstein, lässt das Chlor, um es von mitgerissener Salzsäure zu befreien, durch wenig Wasser streichen und dann in das damit zu sättigende Wasser gelangen, von welchem das Licht möglichst abgehalten werden muss: $Mn\,O^2 + 4\,H\,Cl = 2\,O\,H^2 + Mn\,Cl^2 + 2\,Cl$.

Die rohe Salzsäure enthält ungefähr 33 pC Chlorwasserstoff, das Mol. Gew. des $Mn\,O^2$ ist 87; 4 Mol. $H\,Cl = 146$. Auf 87 Braunstein werden also 3 mal 146 = 438 Säure erfordert, wenn der erstere reines Manganhyperoxyd ist, was gewöhnlich

nicht der Fall sein wird (§ 34), so dass alsdann die Salzsäure entsprechend zu vermindern ist.

Es ist überhaupt zweckmässig, einen Überschuss von Braunstein zu nehmen, um eine gleichmässige Chlorentwickelung zu erhalten und das Abdunsten unzersetzter Salzsäure zu beschränken. Dieses wird am besten erreicht, wenn man nicht gepulverten Braunstein, sondern kleine Stücke desselben in solcher Menge anwendet, dass sie von der Salzsäure nicht bedeckt werden.

Eigenschaften des Chlorwassers. Das spec. Gewicht des Wassers erhöht sich durch Sättigung mit Chlor auf höchstens 1.008 bei 6°; es bietet alsdann die Farbe und den Geruch des Gases dar und schmeckt (verdünnt) herbe, nicht sauer. Lackmuspapier wird darin entfärbt.

Am Licht tritt alsbald Wasserzersetzung ein:

$$2\,Cl + OH^2 = 2\,HCl + O \text{ und } 6\,Cl + 3\,OH^2 = 5\,HCl + ClO^3H$$

Wenn man im Sonnenscheine verändertes Chlorwasser mit Kalkwasser eindampft, so erhält man Chlorcalcium $CaCl^2$ und Calciumchlorat $(ClO^3)^2\,Ca$

Aus nicht genau schliessenden Gefässen dunstet das Chlor rasch ab; siedendes Wasser vermag kein Chlor mehr zurückzuhalten. Quecksilber, welches mit Chlorwasser geschüttelt wird, verbindet sich rasch mit dem Chlor zu Calomel Hg Cl, während die Salzsäure, welche das Chlorwasser enthalten haben konnte, nicht auf Quecksilber wirkt; die Säure wird nach der Beseitigung des Chlors durch Lackmuspapier angezeigt.

Die *Aufbewahrung* des Chlorwassers muss in Gefässen geschehen, welche das Licht abhalten; trotzdem vermindert sich der Chlorgehalt durch Salzsäurebildung allmählich.

Der grossen Verbindungsfähigkeit des Chlors entsprechend, gibt es nur äusserst wenige Medicamente, welche sich zur Mischung mit Chlorwasser eignen.

Prüfung. Durch Chlor werden Eisenoxydulsalze (Ferrosalze) in Ferriverbindungen übergeführt, z. B.:

$$\underset{\text{Eisenvitriol}}{6\,SO^4Fe} + 6\,Cl = \underset{\text{Ferrisulfat}}{2\,Fe^2(SO^4)^3} + \underset{\text{Ferrichlorid.}}{Fe^2Cl^6}$$

Ebenso wirkt Kaliumpermanganat, MnO^4K, bei Gegenwart von Säuren oxydirend auf Eisenoxydul, wobei die Permanganatlösung entfärbt wird. Mit letzterer kann man also prüfen, ob Eisenoxydul in einer Lösung vorhanden ist und, hierauf gestützt, den Chlorgehalt des Chlorwassers bestimmen. 6 Mol. Eisenvitriol $= 6 \times 278 = 1668$ verlangen zur Oxydation 6 At. Chlor $= 6 \times 35.5 = 213$.

Nach der Gleichung $1668 : 213 = 3 : 0.383$ bedürfen 3 Teile Eisenvitriol zur Oxydation 0.383 Chlor. In einem Chlorwasser, von welchem 100 Teile die Oxydation von 3 Teilen Eisenvitriol bewirken, sind also 0.383 Chlor mindestens enthalten. Die Pharmacopöen verlangen meist 0.4 Teile.

Die Anwendung des Eisenvitriols zu diesem Zwecke setzt ein von Oxyd freies Salz voraus (§ 155). Man löst 3 Gr. desselben in 5 Gr. Wasser, setzt ebensoviel verdünnte Schwefelsäure zu und schüttelt diese Auflösung mit 100 cc. Chlorwasser. Wenn letzteres die vorgeschriebene Menge Chlor (oder mehr) enthält, so ist kein Eisenoxydulsalz mehr übrig; fügt man einen Tropfen Chamäleonlösung (Kaliumpermanganat) zu, so bleibt daher die rote Färbung der letztern. Waren aber die 100 cc. Chlorwasser zu arm an Chlor, um 3 Gr. Eisenvitriol zu oxydiren, so werden wenigstens die ersten Tropfen der einfliessenden Permanganatlösung entfärbt werden, indem ein Teil des Sauerstoffes der Übermangansäure von dem Eisenoxydul aufgenommen wird und farbloses Manganosulfat entsteht: $10(SO^4Fe + 7\,OH^2) + 8\,SO^4H^2 + 2\,MnO^4K$

Krystallisirter Eisenvitriol

$= 78\,OH^2 + 5(Fe^2\,3\,SO^4) + 2\,SO^4Mn + SO^4K^2$.

Ferrisulfat. Manganosulfat. Kaliumsulfat.

Durch 1 Atom Chlor wird aus Jodkalium 1 Atom Jod in Freiheit gesetzt; die Menge des letztern lässt sich volumetrisch in der bei Natriumthiosulfat erwähnten Weise bestimmen und hierdurch kann der Gehalt des Chlorwassers ebenfalls ermittelt werden.

Geschichte. Durch Zersetzung der Salzsäure vermittelst Braunstein erhielt SCHEELE 1774 zuerst das Chlor und be-

zeichnete es als dephlogistisirte Salzsäure. Berthollet (1785) nahm darin Sauerstoff an und nannte es acide oxymuriatique. Das Chlor wurde seit 1801 auf Guyton de Morveau's Empfehlung zu Desinfectionszwecken verwendet. Davy stellte 1810 die elementare Natur des Chlors fest und gab ihm seiner Farbe wegen diesen Namen (*χλωρός*: grün).

§ 2. Brom.

Vorkommen. 100 000 Teile Meerwasser enthalten durchschnittlich 6 Teile Brom, gebunden an Magnesium, Natrium, Calcium; die pflanzlichen und tierischen Bewohner der See nehmen solche Bromverbindungen auf. Ansehnlichere Mengen derselben finden sich in manchen Mineralquellen, und durch Concentration von Meerwasser oder Salzsolen entstehen noch weit reichhaltigere Mutterlaugen. So enthält infolge der natürlichen Verdunstung zum Beispiel das Wasser des Toten Meeres in Palästina, dessen Spiegel 400 m tiefer liegt als derjenige der benachbarten Meere, im Liter bis 7 Gramm Brom, und aus demselben Grunde sind Steinsalzlager, wie diejenigen von Stassfurt, von West-Pennsylvania und Ohio, verhältnismässig reich an Brom. Bei der in der Natur vor sich gehenden, wie auch bei der künstlichen Concentration der Salzlösungen erfolgt die Abscheidung des Chlornatriums sehr bald, da es zur Lösung 2.7 Teile Wasser bedarf, während das Bromnatrium sich in 1.3 Teilen schon löst. Letzteres, sowie das noch reichlicher lösliche Brommagnesium und Bromcalcium, begleitet von entsprechenden Mengen Chlornatrium, Chlorcalcium und Chlormagnesium, müssen sich daher in den Mutterlaugen („Bittern" der Americaner) anhäufen.

Darstellung. In Leopoldshall bei Stassfurt kommen Mutterlaugen von ungefähr 1/3 pC Bromgehalt zur Verarbeitung, in welchen niemals Jod vorhanden ist. Man lässt die Lauge durch einen steinernen Siebboden in eine Kufe fliessen, welche aus Sandsteinplatten zusammengefügt und mit Glasstücken oder Glaskugeln beschickt ist. Indem die Flüssigkeit durch diese

herunterrieselt, begegnet ihr ein in angemessener Stärke entwickelter Strom Chlorgas, welcher das Brom in Freiheit setzt. Durch den nicht leicht zu vermeidenden Überschuss von Chlor entsteht auch Chlorbrom, welches samt dem Brom und Wasserdampf durch ein thönernes Rohr aus der Kufe in einen Kühlapparat abgeleitet wird.

Hier verdichtet sich das Brom, während das weit flüchtigere Chlorbrom in ein mit Eisenspänen gefülltes Rohr geführt wird, wo beide Elemente von dem Metalle zurückgehalten werden; diese Verbindungen nimmt man vermittelst Wasser weg und verwertet sie weiter. Das Brom wird schliesslich über Bromeisen oder Bromkalium rectificirt, um den grössten Teil des Chlors abzuscheiden, welcher sich mit dem Brom verdichtet hatte. Die Rectification dient auch zur Beseitigung von organischen Bromverbindungen, welche zum grössten Teile, wenn nicht ganz, von Kautschuk und anderem zur Dichtung der Fugen und zur Verbindung von Röhren notwendigen Materiale herrühren. In Leopoldshall sind die sämtlichen Vorrichtungen so gut geschlossen und mit absteigender Ventilation verbunden, dass selbst in dem Raume, wo das Brom zur Versendung abgewogen wird, kaum ein Geruch bemerklich ist.

Leopoldshall und Stassfurt haben schon bis 200000 kg Brom in einem Jahre geliefert und ebensoviel bringen auch die americanischen Fabriken auf den Markt, sofern lohnender Absatz dafür zu finden ist. Hauptplätze der americanischen Bromfabrication sind Middleport, Pomeroy und Coalport in Ohio, Clifton, Mason City, Hartford City in West-Virginia, sowie Midland und St. Louis in Michigan. Gegenwärtig (1885) kann jedoch das americanische Brom nicht mit dem deutschen concurriren.

Es ist nicht leicht, das Brom vollkommen frei von Chlor darzustellen. Man kann es zu diesem Zwecke in Baryumhydroxyd auflösen, wodurch Baryumbromat und Baryumbromid neben Baryumchlorid erhalten werden. Glüht man das eingetrocknete Salzgemenge, so verwandelt sich das Bromat in Bromid, wobei auch organische Stoffe zerstört werden. Wenn man die

Salzmasse mit Alcohol auskocht, so bleibt Baryumchlorid zurück und das Bromid geht in Lösung, worauf man den Alcohol abdestillirt und das Baryumbromid mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure zersetzt. Die letzten Spuren von Chlor müssen durch Rectification des Broms über Bromkalium beseitigt werden.

Um das Brom leichter transportfähig zu machen, bringt man es mit Eisen und Wasser zusammen; die nur wenig grünlich gefärbte Auflösung von $FeBr^2$ kann, bis zu 70 pC Bromgehalt eingedampft, sogar in Holzgefässen versendet werden. Mit Schwefelsäure und Braunstein lässt sich daraus das Brom frei machen; ebenso gut ist aus dem Eisenbromür Bromkalium darzustellen.

Kieselgur (Infusorienerde, annähernd reine Kieselsäure) lässt sich durch Glühen mit Alkalisalzen zu lockern Steinen formen, welche ihr mehrfaches Gewicht Brom aufzusaugen vermögen und dasselbe an der Luft allmählich wieder abgeben. Man hat 1882 angefangen, das Brom in dieser sehr bequemen Form besonders zu Desinfectionszwecken zu benutzen.

Eigenschaften. Brom ist dünnflüssig, von dunkelrotbrauner Farbe und 2.99 spec. Gewicht bei 15°. Bei —7.°3 erstarrt es unter Ausdehnung zu einer braunen Masse, welche an der Luft grau anläuft und ein mehr krystallinisches, an Jod erinnerndes Aussehen annimmt. Enthält das Brom 3 bis 4 pC Chlor, so bleibt es noch bei —15° flüssig. Reines Brom siedet bei 63° und verdampft auch rasch bei jeder niedrigern Temperatur. Das spec. Gewicht des gelbroten Dampfes ist 5.54, d. h. 80 mal höher als das des Wasserstoffes. In Betreff des Geruches, Geschmackes und der zerstörenden Wirkung auf organische Stoffe ist das Brom dem Chlor ähnlich, doch wirkt letzteres energischer. Auf der Haut erzeugt das Brom schmerzhafte Wunden; durch rasche Anwendung von Petroleum oder flüssigem Paraffin lassen sich dieselben verhüten oder doch lindern.

Das Brom löst sich in 33 Teilen Wasser zu einer rotgelben Flüssigkeit, worin sich im Sonnenlichte nach und nach

eine Spur HBr bildet; bei 0° entstehen rote reguläre Octaëder $Br^2 + 10\,OH^2$. Aus dem Bromwasser verdampft das Brom an der Luft sehr bald.

Das Brom ist mischbar mit Äther, Alcohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, auch reichlich löslich in concentrirter Bromwasserstoffsäure; es löst ohne Erhitzung nahezu die Hälfte seines Gewichtes an Schwefel auf.

Prüfung. Chlor lässt sich im Brom auffinden, indem man es mit Eisen und Wasser zusammenbringt und die concentrirte Lösung mit Kaliumdichromat und concentrirter Schwefelsäure der Destillation unterwirft, wie bei Bromkalium erwähnt.

Da das Chlor mit dem Brom eine in Wasser lösliche Verbindung liefert, so kann man ersteres durch Schütteln des Broms mit Wasser grösstenteils in dieses überführen. Man hebt die aufschwimmende wässerige Schicht ab, wiederholt diese Behandlung nochmals und mischt die braungelbe Flüssigkeit mit Barytwasser oder löst krystallisirtes Baryumhydroxyd bis zur Entfärbung darin auf. Es scheidet sich Baryumbromat aus, welches man abfiltrirt; die Auflösung wird zur Trockne verdampft. Der Rückstand besteht aus Baryumbromid, bromsaurem Baryum und, sofern Chlor zugegen, aus den entsprechenden Chlorverbindungen. Man kocht ihn wiederholt mit absolutem Alcohol aus, wodurch das Baryumbromid beseitigt wird, mischt den Rückstand (a) mit Stärkemehl und glüht gelinde, um das Bromat und Chlorat in Bromid und Chlorid zu verwandeln, worauf man nochmals mit Weingeist auszieht. Das jetzt bleibende Salz (b) kann nur Chlorbaryum sein; man löst es in Wasser, überzeugt sich, dafs einerseits Brom und Jod darin fehlen, Silbernitrat jedoch einen reichlichen Niederschlag gibt, welcher in Ammoniumcarbonat-Lösung, nicht in Salpetersäure leicht löslich ist. Auch kann das Chlorbaryum (b), oder schon das Gemenge (a) mit Kaliumchromat und Schwefelsäure destillirt werden, um $Cr\,O^2Cl^2$ zu liefern (§ 89).

Jod wird nachgewiesen, indem man das Brom in Wasser gelöst mit Eisenfeile oder Zinkpulver zusammenbringt, filtrirt, Stärkekleister beifügt und nun allmählich verdünntes Bromwasser zutröpfelt, indem man das Reagensrohr sanft hin und her neigt. Jod würde, durch das Brom in Freiheit gesetzt, die Stärke blau färben, sofern man einen Überschuss von Brom vermeidet. Wird das zu prüfende Brom in Wasser gelöst, so erzeugt äusserst verdünntes Ammoniak bei Gegenwart von Jod einen grünschwarzen Niederschlag von Jodstickstoff; nach Zusatz von concentrirtem Ammoniak enthält die Flüssigkeit neben Bromammonium alsdann auch Jodammonium. Aus letzterem wird durch einige Tropfen Eisenchlorid Jod abgeschieden und durch Schütteln mit Chloroform erkannt, indem es mit violettroter Farbe in letzteres übergeht. Bei den gegenwärtigen Preisverhältnissen wird nicht leicht Jod in Brom vorkommen.

In Stassfurt und wie es scheint auch in dem Ohiobecken in America fehlt das Jod merkwürdigerweise in den Mutterlaugen, welche auf Brom verarbeitet werden; Jod ist dort überhaupt, wenigstens in Stassfurt, noch nicht getroffen worden.

Manche Verunreinigungen mit *organischen Stoffen*, z. B. Bromoform (§ 191), geben sich zu erkennen, wenn man das Brom mit gleich viel Zinkfeile und 100 Teilen Wasser schüttelt. Das Filtrat muss farblos und geruchlos sein, wenn das Brom rein war. — Lässt man 10 Tropfen Brom in 2 c. c. kaltes Wasser fallen und fügt nach und nach Ammoniak zu, so erhält man sehr bald eine Lösung, welche klar, farblos und geruchlos sein muss, wenigstens nicht den Geruch des Bromoforms darbieten darf.

Geschichte. Im Verlaufe von Untersuchungen, welche Balard, damals Assistent an der Faculté des Sciences zu Montpellier, ausführte, um zu sehen, ob die Pflanzen des Mittelmeeres auch Jod enthalten, wie diejenigen des Oceans, stellte sich derselbe eine concentrirte Mutterlauge dar. Um das Jod abzuscheiden. leitete er Chlor in dieselbe, schüttelte sie mit Äther und erkannte (1826), dass letzterer die braune Färbung,

die er hierbei annahm, nicht dem Jod verdanke, sondern einem andern Elemente. Eine Commission der Pariser Academie, unter dem Vorsitze von GAY-LUSSAC benannte das von BALARD isolirte neue Element, mit Zustimmung von LIEBIG, G. DE LA RIVE und H. DAVY nach dem griechischen Worte *βρῶμος*, Gestank. (Zweideutig, da *βρῶμα* Nahrungsmittel heifst! Überdies ist der Geruch des Broms nicht gerade ein Gestank.) LIEBIG hatte noch vor BALARD an der Mutterlauge von Theodorshall bei Kreuznach die gleiche Wahrnehmung gemacht, verfolgte sie aber nicht weiter, während BALARD sofort die Haupteigenschaften des Broms sehr genau feststellte.

Die americanische Industrie stellte zuerst 1846 in Freeport, in Pennsylvania, Brom dar.

Die anfangs sehr untergeordnete Bromproduction hob sich erst seit Beginn der grossartigen Ausbeutung der Stassfurter Mutterlaugen (von 1865 an) und nach der kurze Zeit darauf erfolgten Entdeckung des Broms in Nordamerica.

§ 3. Jod.

Vorkommen. Die (§ 72) bei Gelegenheit des Natriumnitrates genannten südamericanischen Salpeterlager enthalten Jod in Form von jodsaurem Natrium, welches sich bei der Verarbeitung des Salpeters in erheblicher Menge in den Mutterlaugen anhäuft. Ohne Zweifel stammt das Jod aus dem Meere. In 50 bis 290 Millionen Teilen Meerwasser pflegt allerdings nicht mehr als 1 Teil Jod vorzukommen, aber die grofsen Tange des Oceans besitzen die merkwürdige Fähigkeit, sich nicht nur Chlor und Brom, sondern auch Jod aus ihrer Umgebung anzueignen und zwar letzteres in verhältnismässig nicht unbedeutender Menge. Dieses letztere gilt hauptsächlich von der grossen *Laminaria hyperborea* FOSLIE (L. Cloustoni EDMONSTON) und L. *digitata* L. der nordischen Meere, während die Fucus-Arten durchschnittlich zehnmal weniger Jod aufnehmen. Die genannten Laminarien treten in grossen Mengen auf; besonders L. hyperborea kann mit Leichtigkeit an der

mittlern norwegischen Küste bei Christiansund, so wie auf den Hebriden, westlich von Schottland, z. B. auf Nord-Uist und Süd-Uist, auch auf Tiry (oder Tyree), näher an der schottischen Küste, ferner in Nordfrankreich gesammelt werden, da die gewaltigen Weststürme ungeheure Massen der Tange, Tangle, allerdings meist sehr stark mit Sand verunreinigt, an das Land werfen. Dort heissen diese Anhäufungen *Kelp*, in Nordfrankreich *Goëmon* oder *Varec* (ziemlich übereinstimmend mit dem deutschen Worte Wrack), doch versteht man unter Kelp und Varec jetzt mehr die Asche der genannten Tange.

Auch in Salzsolen und Salzablagerungen findet sich Jod; dass es manchen der letztern, so z. B. den Steinsalzlagern von Stassfurt fehlt, erklärt sich dadurch, dafs die Thätigkeit der Tange bei der Bildung derselben vermutlich ausgeschlossen war.

Dass das Jod im Chilisalpeter in Form einer Sauerstoffverbindung vorhanden ist, deutet auf Fäulnisprocesse, welche neben der Oxydation des Stickstoffes (siehe § 72) auch diejenige des Jods zuwege gebracht haben.

Gewinnung. Der Chilisalpeter (§ 72) enthält durchschnittlich wohl nicht mehr als einige wenige Zehntausendstel Jod, welches aber bei der Verarbeitung so ungeheuerer Salpetermassen nebenbei viel leichter in erheblicher Menge zu gewinnen ist, als durch die mühselige Einäscherung von Tangen.

Die bei der Reinigung des Chilisalpeters abfallenden Mutterlaugen können schliesslich bis 20 pC Natriumjodat enthalten; zur Abscheidung des Jods bedient man sich des Schwefeldioxyds (der schwefeligen Säure) oder des sauren Natriumsulfites SO^3HNa, welches man durch Sättigung von Sodalösung mit Schwefeldioxyd darstellt:

$$2\,JO^3Na + 5\,SO^2 + 4\,OH^2 = 2\,SO^4HNa + 3\,SO^4H^2 + 2\,J$$

und

$$2\,JO^3Na + 4\,SO^3HNa + SO^2 = 4\,SO^4HNa + SO^4Na^2 + 2\,J$$

Bisweilen wird auch das Jod in Form von Cuprojodid Cu^2J^2 aus Chili ausgeführt. (Siehe § 72.)

Die schottische Jodfabrication hat mit den grössten Übelständen zu kämpfen. Bleiben die riesigen Anhäufungen des durch die Brandung gelieferten Materials zu lange liegen, so werden sie durch den Wellenschlag wieder verunreinigt oder weggeführt, durch Regengüsse ausgelaugt, oder gehen in Gärung über, welche unerträglichen Gestank entwickelt. Die Kelpsammler lassen sich nicht von dem gewohnten Verfahren abbringen, in den Gruben, die zur Einäscherung dienen, eine möglichst hohe Temperatur recht lange einzuhalten, weil die dichteste, gesinterte Asche in ihren Augen den höchsten Wert hat. Bezügliche Versuche haben aber ergeben, dass es gelingt, aus einer jodreichen Asche durch andauernde Glühhitze das Jod vollständig auszutreiben und dass eine viel bessere Ausbeute erzielt wird, wenn man die Tange nur verkohlt. Zieht man die lockere Kohle mit Wasser aus, so geht mehr Jod in Lösung als die beste Asche zu liefern vermag. Nach dem rohen Verfahren erhält man ungefähr 5 pC Asche, bezogen auf frische Tange, darf aber nur ungefähr die Hälfte als wirkliche Asche betrachten. Ein solches Rohmaterial gibt gewöhnlich weniger als 2 pC seines Gewichtes Jod.

Es ist noch keineswegs gelungen, in Schottland zweckmässige Backsteinöfen für verständige Verkohlung einzuführen; die Sammler liefern nach wie vor ihre hart gebrannte Asche.

Diese wird durch heisses Wasser ausgelaugt und die Lösung eingedampft, um demnächst die in grösster Menge vorhandenen Salze durch Krystallisation zu beseitigen. Jodnatrium oder Jodkalium, durch Glühen aus den Jodsäure-Salzen entstanden, sind in sehr viel geringeren Mengen Wasser löslich als die Chloride und Sulfate, bleiben daher noch in der Lauge zurück. Ist diese hinlänglich angereichert, so vermischt man sie schliesslich mit ungefähr $^1/_7$ concentrirter Schwefelsäure, bringt die Flüssigkeit mit nicht überschüssigem Braunstein in eine eiserne Blase, die mit bleiernem Deckel und einem bleiernen Ableitungsrohr versehen ist, und sublimirt das Jod

in Steingutgefässe, indem es durch den Braunstein in gleicher Art in Freiheit gesetzt wird, wie das Chlor (Seite 3).

Statt des Braunsteins und der Schwefelsäure dient auch wohl Eisenchlorid: $2\,NaJ + Fe^2Cl^6 = 2\,NaCl + 2\,FeCl^2 + 2\,J$. Das Eisenchlorür $FeCl^2$ kann durch Einleiten von Chlor wieder in Chlorid verwandelt und aufs neue benutzt werden.

Das Jod wird im Sandbade aus steinernen Retorten umsublimirt.

Weiterhin wurde früher aus dem Kelp auch Brom gewonnen; doch ist dieses gegenwärtig (siehe Seite 8) nicht mehr lohnend.

Von den bei Natriumnitrat genannten Sitzen der Salpeter-Industrie kommen in letzter Zeit jährlich bis 300000 kg Jod auf den Markt, eine Ausbeute, welche leicht verdreifacht werden könnte.

In Schottland ist die Jodfabrication nur noch unbedeutend, in Nordfrankreich wird sie durch einen hohen Schutzzoll gehalten und in Norwegen hat sie aufgehört.

Eigenschaften. Das Jod sublimirt in grauschwarzen, glänzenden Octaëdern des rhombischen Systems, welche mit einem basischen Pinacoïd und einem Prisma so verbunden sind, dafs infolge des Vorherrschens des erstern die Krystalle Tafelform erhalten; gewöhnlich sind sie nicht gut ausgebildet. Das spec. Gewicht des Jods ist 4.948 bei 17°; Schmelzpunct 114°, Siedepunct über 200°. Geruch und Geschmack erinnern an Chlor. Fein verteiltes Jod ist schwarz, der mässig erhitzte Dampf violett, bei der höchsten in Glas erreichbaren Temperatur blau und auffallend fluorescirend.

Bei Temperaturen über 600° wiegt der Joddampf 8.75, d. h. 127 mal mehr als der Wasserstoff, bei ungefähr 1390° jedoch nur noch 5.83.

Das Jod löst sich in Flüssigkeiten mit verschiedener Farbe auf; mit Wasser, Äther, Weingeist, Jodkaliumlösung, Kreosot, ätherischen Ölen gibt es *braune*, mit reinem Benzol, so wie mit Eisessig *himbeerrote* Lösungen.

Eine weniger reine Farbe wird der gesättigten wässerigen Chlorallösung durch das Jod erteilt; Chloroform und Schwefelkohlenstoff nehmen dasselbe mit schön *violetter* Farbe auf. Die prachtvoll gefärbte Auflösung in dem letzteren wird bei monatelangem Stehen im Sonnenscheine schwärzlich misfarbig. Mit den flüssigen Ethanen (sogenanntem Petroleumäther, Benzin, Paraffinum liquidum u. s. w.) bildet das Jod Lösungen, deren rote Farbe sich je nach dem Siedepuncte und dem spec. Gewichte jener Kohlenwasserstoffe bald in braun, bald in violett abstuft.

Mit Wasser bildet das Jod eine braune Lösung, welche nach einer Woche, wenn fleissig umgeschüttelt wurde, in 4500 Teilen 1 Teil Jod enthält. Lässt man die Flüssigkeit 6 Monate lang mit viel überschüssigem Jod unter häufigem Schütteln im Dunkeln, so nimmt der Gehalt der Auflösung nur wenig zu; in 4200 Teilen derselben findet man dann 1 Teil Jod. Wird der gleiche Versuch so ausgeführt, dass die Flasche möglichst viel im Sonnenscheine steht, so enthalten 4000 Teile der Lösung 1 Teil Jod. Lässt man aus dieser letzteren in offener Schale bei 60° bis 80° das Jod abdunsten, so zeigt die Flüssigkeit schwach saure Reaction.

Die etwas reichlichere allmähliche Auflösung des Jods ist begleitet von der Bildung geringer Mengen Jodwasserstoff und Jodsäure. Doch überschreiten diese Reactionen gewisse, sehr enge Grenzen nicht, welche dadurch gezogen zu sein scheinen, dass die beiden genannten Säuren sich gegenseitig zersetzen: $5\,HJ + JO^3H = 3\,OH^2 + 6\,J$

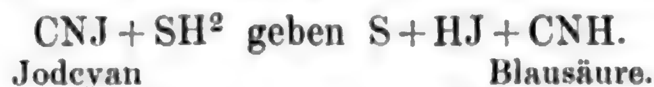
Gesättigtes Jodwasser ist von geringem Geschmacke, ohne saure Reaction und wird im Sonnenscheine selbst nach Monaten nur wenig blasser; erhitzt man es in zugeschmolzenem Glasrohre auf 100°, so tritt erst nach 8 Tagen Entfärbung ein. Betrachtet man Jodwasser in hinreichend dicker Schicht durch das Spectroscop, so zeigen sich Violett und Blau ausgelöscht. Die wässerige braune Jodlösung wird auf Zusatz von Salzsäure, oder von Salmiak, Natriumacetat, Jodnatrium, Jodkalium und manchen anderen reichlich löslichen Salzen gelb, nicht durch

Salpetersäure; eine geringe Menge Sublimat, Quecksilberoxydulnitrat oder Quecksilberoxyd (siehe dieses) entfärbt das Jodwasser unter Bildung von Jodwasserstoff und Jodsäure, welche sich zum Teil gegenseitig zersetzen, zum Teil mit dem Quecksilber verbinden. Wässerige oder weingeistige Lösungen gewisser Salze vermögen mehr Jod aufzunehmen, als Wasser und Weingeist allein.

Prüfung. Das Jod muss trocken und vollkommen löslich sein in 10 Teilen Weingeist von 0.834 spec. Gewicht; es löst sich farblos in Ätznatron und Ätzkali (vergl. Kalium jodatum), mit brauner Farbe in gesättigter, wässeriger Jodkaliumauflösung.

Mit Wasser und überschüssigem Zink zusammengebracht, muss das Jod eine farblose Auflösung von ZnJ^2 liefern; da hierbei 2 At. Jod = 254 auf 1 At. Zink = 65 kommen, so ermöglicht die Wägung des zurückgebliebenen Zinks eine ungefähre Bestimmung des Jods.

Beim Einäschern der Tange kann der in Form von Eiweiss darin enthaltene Stickstoff Cyan bilden und dieses sich mit Jod zu Jodcyan CNJ verbinden, welches in weissen Nadeln sublimirt, die sich dem Jod beimengen können. Das in Wasser reichlich lösliche, *sehr giftige Jodcyan* lässt sich mit wenig Wasser dem Jod entziehen und durch Schwefelwasserstoff erkennen:



$CNJ + SH^2$ geben $S + HJ + CNH$.
Jodcyan — Blausäure.

Die Auflösung des Jodcyans ist ohne Wirkung auf Lackmuspapier, und schwach bräunlich gefärbt, da sie etwas freies Jod enthält; setzt man ihr ein wenig Schwefelwasserstoffwasser zu, so wird sie dunkelbraun, bei mehr Schwefelwasserstoff weiss durch den ausgeschiedenen Schwefel und sauer durch die Jodwasserstoffsäure. Lackmuspapier wird nunmehr von der Flüssigkeit bleibend gerötet; überschüssiger Schwefelwasserstoff allein bewirkt nur vorübergehende Rötung. In dem Gemisch von Jodcyan und Schwefelwasserstoff ist die Blausäure nachzuweisen, indem man ihm eine verdünnte Auflösung von Eisenvitriol, eine Spur Eisenchlorid und hierauf Ätznatron zusetzt.

Nach Übersättigung mit Salzsäure zeigt sich in kurzem ein Niederschlag von Berlinerblau, wenn Jodcyan vorhanden gewesen war. — Eben so gut eignet sich Schwefeldioxyd zur Zersetzung des Jodcyans:

$$SO^2 + 2\,OH^2 + 2\,CNJ = SO^4H^2 + 2CNH + 2\,J$$

Statt des Schwefeldioxyds kann man Natriumbisulfit anwenden:

$$SO^3\,NaH + 2\,CNJ + OH^2 = SO^4\,NaH + 2\,CNH + 2\,J$$

Vermischt man die wässerigen Lösungen des Jodcyans und des neutralen Natriumsulfits, so erhält man sofort eine stark sauer reagirende Flüssigkeit:

$$CNJ + SO^3Na^2 + OH^2 = SO^4Na^2 + CNH + HJ$$

und ein Überschuss von Jodcyan bewirkt die Abscheidung von Jod: $2\,CNJ + SO^3Na^2 + OH^2 = SO^4Na^2 + 2\,CNH + 2\,J$

Die quantitative Bestimmung des Jods führt man aus durch Auflösung desselben in schwefeliger Säure:

$$2\,J + SO^2 + 2\,OH^2 = \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO^4H^2} + \underset{\text{Jodwasserstoffsäure.}}{2\,HJ.}$$

Die nachher mit Ammoniak stark übersättigte Flüssigkeit wird mit salpetersaurem Silber versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht: $2\,HJ + 2\,NO^3Ag = 2\,NO^3H + 2\,AgJ$. $2\,J = 254$ müssen also liefern $2\,AgJ = 470$. Das ammoniakalische Filtrat giebt beim Übersättigen mit Salpetersäure einen Niederschlag von Chlorsilber, wenn Chlor vorhanden gewesen ist.

Die genaueste Bestimmung des Jods gründet sich auf die bei Natriumthiosulfat (§ 71) erwähnte Reaction, welche durch das Jod auf dieses Salz ausgeübt wird.

Da das Jod durch Schwefelwasserstoffwasser in Jodwasserstoffsäure übergeführt wird ($2\,J + SH^2 = S + 2\,HJ$), so kann man eben so gut jene Säure vermittelst Zehntel-Normalnatronlauge titriren und daraus das Jod berechnen; als Indicator dient Methylorange, welches durch Schwefelwasserstoff nicht gerötet wird.

Tinctura jodi.

Auflösung von Jod in 10 Teilen Weingeist von 0,83 spec. Gewicht. 8 Teile Weingeist würden bei Mitteltemperatur

genügen; der Überschuss ist zweckmässig, um jedenfalls das Jod in Lösung zu behalten. Die Einwirkung des Jods auf organische Substanzen ist sehr viel schwächer als die des Chlors und Broms; auch aus dem Seite 16 angeführten Verhalten des Jodwassers lässt sich schliessen, dass die Veränderungen, welche die Jodtinctur erleiden kann, nur sehr langsam eintreten werden, wie es in der That der Fall ist. Nicht leicht bilden sich z. B. Jodäthyl oder Jodwasserstoff. Der Jodgehalt der Tinctur ist vermittelst Natriumthiosulfat (§ 71) zu bestimmen.

Geschichte. Bernard Courtois, geb. 1778 zu Dijon, Sohn eines Salpeterfabricanten, studirte in Paris in den Laboratorien von Fourcroy, Thénard und Séguin, errichtete aber 1804 eine Salpeterfabrik, in welcher er Calciumnitrat mit Soda (Varec Soda) zerlegte. Als ihm auffiel, dass die kupfernen Kessel durchlöchert wurden, suchte er die Ursache dieser Erscheinung in den Sodamutterlaugen, aus welchen sich auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure violette Dämpfe erhoben. Gleichzeitig erhielt Courtois einen dem Bleiglanze ähnlichen Niederschlag, von welchem er 1812 eine kleine Menge darstellte und Proben davon seinen Freunden mitteilte. Mit der Salpeterindustrie zu sehr beschäftigt, begnügte sich Courtois damit, einige der Eigenschaften des von ihm entdeckten Körpers festzustellen; in des letztern Namen machten Clément und Désormes am 29. November 1813 dem Institut von Frankreich die erste bezügliche Mitteilung. Gay-Lussac legte dem Körper am 6. December den Namen Jod bei, abgeleitet von dem griechischen ἰώδης (veilchenblau). Am 13. December 1813 zeigte Humphry Davy, der sich eben in Paris aufhielt, dass sich das Jod mit Metallen verbindet, und bis zum August des folgenden Jahres (1814) hatte Gay-Lussac die wichtigsten Eigenschaften desselben sehr eingehend ermittelt. Dass das Jod mit blauer oder violetter Farbe vom Amylum aufgenommen wird, entdeckten Colin und Gaultier de Claubry im März 1814; Stromeyer erkannte im December des gleichen Jahres die grosse Empfindlichkeit dieser Reaction.

Die mittelalterliche Pharmacie liebte es, die verschiedensten Drogen, namentlich auch tierische, höherer Temperatur auszusetzen und sowohl die Destillate als auch die verkohlten oder eingeäscherten Rückstände zu benutzen. So war man auch darauf verfallen, die Kohle der Badeschwämme (und des Fucus vesiculosus) als Kropfmittel zu benutzen. Straub, Arzt und Lehrer der Chemie in Hofwil bei Bern, fand 1819 Jod in dem Badeschwamme und schrieb die Wirksamkeit des letztern seinem Jodgehalte zu. Von gleichen Erwägungen ausgehend, hatte der Genfer Arzt Coindet um dieselbe Zeit durch Dumas in der Apotheke von Le Royer in Genf ebenfalls den Jodgehalt des Kropfschwammes feststellen lassen. Hierauf gestützt führte Coindet 1820 die Jodtinctur, dann Jodkalium, 1821 auch die Jodkaliumsalbe in die Praxis ein.

Die fabrikmässige Gewinnung des Jods wurde 1841 zuerst in Glasgow in Angriff genommen, 1854 gab es dort viele kleine Fabriken, 1877 nur noch drei grosse.

§ 4. Schwefel.

Vorkommen. Der Schwefel ist eines der wenigen in elementarem Zustande in der Natur vorhandenen Nichtmetalle. Besonders reichlich findet er sich in Gegenden, welche Schauplatz vulcanischer Thätigkeit sind oder in früheren Zeiten davon betroffen worden waren. Dieselbe ist sehr gewöhnlich begleitet von Gasströmen, welche Schwefeldioxyd oder Schwefelwasserstoff enthalten und manche Schwefelablagerungen mögen durch Einwirkung jener beiden Gase auf einander entstanden sein:

$$SO^2 + 2\,SH^2 = 2\,OH^2 + 3\,S.$$

In Schwefelverbindungen sind grosse Mengen Schwefel aufgehäuft, so im Pyrit $Fe\,S^2$, welcher 53 pC Schwefel enthält, und in andern Kiesen, ferner im Anhydrit, Gyps und Schwerspat. Weniger beträchtlich sind die in Mineralquellen und in der organischen Natur vorhandenen Mengen Schwefel.

In den Rückständen der Sodafabrication nach dem alten Verfahren ist eine zwar verhältnismässig nicht sehr grosse

Menge Schwefel enthalten, die aber bei dem riesigen Umfange jener Sodaproduction doch ins Gewicht fällt, so dass man begonnen hat, diesen Schwefel wieder nutzbar zu machen, zu „regeneriren". Auch verschiedene andere Industriezweige nehmen mehr und mehr auf Wiederabscheidung oder doch Verwertung des Schwefels Bedacht.

Die grössten Massen Schwefel besitzt Sicilien in zahlreichen, wenig zusammenhängenden Lagerstätten, welche in weiches gypshaltiges Süsswassergestein, „Briscale", aus der Tertiärzeit eingebettet sind, ganz besonders in der Gegend von Girgenti, Catania, Licata. Auch die Romagna, Island, Californien und die vulcanischen Gegenden der ostmexicanischen Cordilleren liefern etwas Schwefel, weitaus am meisten, nämlich ungefähr 200 bis 300 Mill. kg jährlich, führt aber Sicilien über Girgenti und Catania aus.

Gewinnung. Der Schwefelgehalt des bauwürdigen sicilianischen Briscale schwankt zwischen 20 und 40 pC; nur einige der 300 im Betriebe stehenden Gruben sind von grösserer Bedeutung und mit Maschinen versehen, die übrigen werden bei einer Tiefe, die in der Regel 100 m nicht überschreitet, in rohester Weise bearbeitet. Die Erze werden in runden Vertiefungen in einem aus Gyps gebauten gewölbeartigen Ofen, „Calcarone", ausgeschmolzen, indem man denselben an einem Abhange anlegt, so dass der Boden des Calcarone durch starke Neigung das Abfliessen des Schwefels ermöglicht. Als Brennmaterial dient hauptsächlich der Schwefel selbst, wobei die durch Verbrennung eines Teiles desselben entwickelte Wärme zur Ausschmelzung von 4 Teilen genügen sollte. In Wirklichkeit geht aber weit mehr Schwefel durch Verdampfung verloren, besonders wenn die Erze nicht trocken in die Calcaroni gelangen. Der flüssige Schwefel, Olio, wird abgelassen, indem man den Gypsmantel mit dem Spiedo, einem zugespitzten Eisenstabe, hier und da durchsticht, worauf man den Schwefel in feucht gehaltenen pyramidenförmigen Gefässen (gavite) aus Pappelholz auffängt. Neuerdings hat man angefangen, das zerkleinerte schwefelhaltige Gestein in concentrirter Chlorcalciumlösung zu

erhitzen. Eine gesättigte Lösung desselben beginnt erst bei 180° zu sieden; es ist daher leicht möglich, in dieser Weise den Schwefel auszuschmelzen. Aber die sicilianische Bevölkerung widersetzt sich hartnäckig der Einführung durchgreifender Verbesserungen in ihrem Lande.

Die Reinigung des Rohschwefels geschieht hauptsächlich in Marseille durch Destillation desselben aus eisernen Retorten. Man stellt dort *Stangenschwefel* und sublimirten Schwefel, *Schwefelblumen*, dar. Letztere bilden sich, wenn Schwefeldampf in einen weiten, aus Backsteinen gebauten Raum geführt wird, dessen Temperatur unterhalb 110° bleibt. Die Stangen erhält man durch Eingiessen des geschmolzenen Schwefels in hölzerne befeuchtete Formen.

Eigenschaften. Die gelbe Farbe des Schwefels scheint sich bei den allerniedrigsten Temperaturen zu verlieren, auch bei feinster Zerteilung ist derselbe weisslich und umgekehrt dunkler bei der Schmelzung und Verdampfung.

Krystallisirt tritt der Schwefel in Formen auf, welche bald dem rhombischen, bald dem monoklinen System angehören. In der Natur oder aus einer Auflösung in Schwefelkohlenstoff krystallisirt, bildet er häufig *rhombische Octaëder.* Das specifische Gewicht dieser beständigsten Modification des Schwefels ist nahezu 2. — *Monocline* Formen entstehen, wenn rhombische Schwefelkrystalle während einiger Zeit auf 114° erwärmt oder geschmolzen und langsam abgekühlt werden, ferner wenn der Schwefel rasch aus gesättigten oder übersättigten Lösungen in siedendem Alcohol, Benzol oder Schwefelammonium auskrystallisirt. Je nachdem man in solche Lösungen rhombische oder monocline Krystalle des Schwefels bringt, scheiden sich Formen des einen oder des andern Systems aus. Das spec. Gewicht der monoclinen Krystalle beträgt 1.96; durch Reiben oder heftiges Schütteln wird ihr von Temperaturerhöhung begleiteter Übergang in rhombische Formen herbeigeführt.

Amorpher Schwefel lässt sich erhalten z. B. durch Zersetzung von Schwefelwasserstoff oder von Thiosulfaten und Schwefelmetallen (§ 6) in wässeriger Lösung, so wie

durch Abkühlung einer Lösung von Schwefel in siedendem Glycerin, wobei er immer in sehr feiner Zerteilung, mit weisslicher oder doch sehr blass gelblicher Farbe auftritt.

Ferner ist der Schwefel fähig, nach der Schmelzung und langsamen Abkühlung längere Zeit in weichem, fadenziehendem Zustande zu verharren; in dieser Modification löst er sich entweder unter Temperaturerniedrigung in *Schwefelkohlenstoff oder* ist in *demselben nicht löslich.*

Der Schwefel *schmilzt* bei 115° zu einer durchsichtigen, ziemlich beweglichen Flüssigkeit, welche bei 220° bis 250° sehr dickflüssig und fast undurchsichtig, bei 300° tief braunrot wird. Bevor er den *Siedepunct*, 448°, völlig erreicht, wird er wieder etwas beweglicher, aber nicht so dünnflüssig, wie bei etwa 120°. Giesst man diesen hoch erhitzten Schwefel in heisses Glycerin, so bleibt er kurze Zeit knetbar und zeigt sich nur zum Teil in Schwefelkohlenstoff löslich. Auch einzelne Tropfen, welche sich aus Schwefeldampf verdichten, verharren oft stundenlang in flüssigem Zustande. Erhitzt man den Schwefel rasch auf 180° und erhält ihn bei dieser Temperatur, so erleidet er unter Verbreitung eines schön weissen Scheines in sehr geringem Masse eine Oxydation zu Dioxyd SO^2 (Schwefeligsäure-Anhydrid). Stärker erhitzt verbrennt der Schwefel mit blauer Flamme zu SO^2.

Der rotgelbe Dampf des Schwefels besitzt einen schwachen eigentümlichen Geruch. Bei ungefähr 500° wiegt 1 Volum desselben 96 mal soviel als 1 Volum Wasserstoff, bei 800° aber zerfällt dieses Dampfmolecül; denn bei dieser Temperatur wiegt 1 Vol. Schwefeldampf nur noch 32 mal mehr als 1 Vol. Wasserstoff.

Gewöhnlicher (rhombischer) Schwefel löst sich bei ungefähr 15° in 3 Teilen Schwefelkohlenstoff; beim Siedepuncte des letztern genügen 1½ Teile. In geschlossener Röhre dem Sonnenlichte ausgesetzte Auflösung des Schwefels in Schwefelkohlenstoff lässt allmählich einen Teil des ersteren in die unlösliche Modification übergehen. Das Wasser wirkt selbst bei Siedehitze kaum lösend auf den Schwefel, veranlasst aber

die Bildung einer Spur von Schwefelwasserstoff und Sauerstoffsäuren des Schwefels. Erhitzt man Schwefel und Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 150°, so tritt diese Reaction in erheblichem Masse ein und noch mehr, wenn Schwefeldampf in höherer Temperatur mit Wasserdampf zusammentrifft. Neben Schwefelwasserstoff entsteht unter allen diesen Umständen auch Thioschwefelsäure: $3 OH^2 + 4 S = 2 SH^2 + SO^3SH^2$.

Geschichte. Der Schwefel diente im höchsten Altertum neben Weihrauch, Lorberholz und andern Substanzen zum Räuchern, namentlich zur Reinigung im religiösen Sinne. Wegen dieser, z. B. in der Homerischen Zeit ganz besonders dem Schwefel beigelegten Kraft hiess er einfach „das Göttliche" — *θεῖον* (theion). In Italien, wohin der Schwefel nicht erst eingeführt zu werden brauchte, wurde er mit dem einheimischen Ausdrucke *Sulfur* bezeichnet, der als nicht griechischen Ursprunges, nicht mit *ph* zu schreiben ist.

Die Schwefelmilch wurde schon im frühern Mittelalter durch die arabischen Alchemisten dargestellt.

§ 5. Sublimirter Schwefel, Schwefelblumen.

Der rasch abgekühlte Dampf schlägt sich zunächst amorph nieder, geht aber sehr bald, doch nicht vollständig in rhombische Form über. Ausser dem erstern, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Anteile enthält der sublimirte Schwefel immer Spuren von Kohle, Schwefelsäure und einer der Polythionsäuren, vermutlich Thioschwefelsäure. Die Kohle setzt sich ab, wenn Schwefelblumen (Sulfur sublimatum) in geschlossenem Rohre in heissem Ammoniak gelöst werden. Die mutmassliche Thioschwefelsäure lässt sich durch Wasser oder sehr verdünntes Ammoniak ausziehen.

Prüfung. Selen und Arsen, welche in der Natur den Schwefel oft begleiten, werden durch die oben geschilderte Gewinnungsart desselben nicht immer beseitigt.

Selen siedet erst bei nahezu 700° und auch die Verbindungen von Selen und Schwefel sind schwer flüchtig, so

dass selenhaltige Schwefelblumen nicht leicht vorkommen. Aus solchen wäre das Selen vermittelst neutraler gesättigter Auflösung von schwefligsaurem Kalium auszuziehen; das Filtrat enthält dann SO^2SeK^2, Selenosulfat, und lässt auf Zusatz von Säuren alles Selen als rote Flocken fallen. Nach dem Trocknen erhitzt, gibt das Selen dunkelgelben, nach Rettig riechenden Dampf, der bei Luftzutritt farblose, lange Krystallnadeln von Selenigsäure-Anhydrid SeO^2 liefert.

Ammoniak von 0.96 spec. Gewicht wirkt bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie gar nicht auf den Schwefel ein; er wird erst aufgelöst, wenn man Ammoniak in geschlossener Röhre jahrelang mit Schwefel in Berührung lässt. In der Wärme erfolgt die Bildung von Schwefelammonium und Thiosulfat allerdings sehr bald. Das *Schwefelarsen* hingegen geht auch in der Kälte sofort, selbst in Ammoniak von nur 10 pC (0.960 spec. Gew.) über und kann aus dem Filtrate durch Abdampfen gewonnen und weiterhin nachgewiesen werden. Auch arsenige Säure löst sich leicht in Ammoniak, bleibt beim Verdunsten desselben zurück und ist nach § 47 zu erkennen.

Gereinigter Schwefel.

10 Teile sublimirten Schwefels werden durch Sieben gleichmässig zerteilt, mit 1 Teil Ammoniak und 7 Teilen Wasser zu einem Brei angerieben, welcher unter öfterem Umrühren nach einem Tage auf dem Colatorium mit destillirtem Wasser gewaschen wird, bis letzteres keine Reaction mehr zeigt. Hierauf wird das Präparat getrocknet und durchgesiebt.

Prüfung. Es darf Lackmus nicht röten, muss in siedender Ätzlauge ganz löslich sein, an Ammoniak von 0.96 spec. Gewicht bei 15° nichts abgeben, beim Verbrennen nichts hinterlassen, geschmacklos und geruchlos sein. — Stärker verdünntes Ammoniak ist nicht imstande, das Arsen sogleich vollständig auszuziehen; die Prüfung auf Selen und Arsen ist daher in der oben angeführten Weise zu vervollständigen und nötigenfalls das Waschen mit Ammoniak zu wiederholen.

Die *Aufbewahrung* muss darauf Rücksicht nehmen, dass durch Zutritt von feuchter Luft in dem fein zerteilten Schwefel Säurebildung veranlasst wird.

§ 6. Gefällter Schwefel. Sulfur praecipitatum.

Wird Schwefel aus wässerigen Lösungen von Schwefelmetallen durch Säure abgeschieden, so tritt er amorph, als sogenannte *Schwefelmilch* auf.

Darstellung. Der Wohlfeilheit wegen bedient man sich des Kalkes, statt der Pottasche oder Soda.

Wenn Ätzkalk mit dem 6fachen Gewichte Wasser gelöscht, dann mit Schwefel und dem 24fachen Gewichte Wasser gekocht wird, so bildet sich hauptsächlich Schwefelcalcium und Calciumthiosulfat, welche beide in Wasser gelöst bleiben:

$$3\,CaO + 12\,S = 2\,CaS^5 + S^2O^3Ca$$

Schwefelcalcium Calciumthiosulfat

$3\,CaO = 168$, $12\,S = 384$; auf 5.6 Kalk wären anzuwenden 12.8 Schwefel, man wird aber in Wirklichkeit besser thun, das Gewicht des Kalkes auf reichlich 6 Teile zu erhöhen, weil derselbe nicht ganz rein ist, namentlich auch wohl Wasser und Kohlensäure angezogen haben mag. Bei Anwendung von viel überschüssigem Kalke würden, neben Thiosulfat, Verbindungen von Calciumoxyd mit Calciumsulfid entstehen. Dergleichen Oxysulfide lassen sich krystallisirt erhalten, z. B. $(CaO)^2Ca\,S^3 + 10\,OH^2$ und $(CaO)^3CaS^3 + 14\,OH^2$.

Nachdem die Auflösung des Schwefels vor sich gegangen, wird die Flüssigkeit abgezogen, der Rückstand nochmals mit siedendem Wasser ausgewaschen und die gesamte Lauge, nötigenfalls filtrirt, nach dem Erkalten allmählich unter Rühren mit reiner, nicht überschüssiger Salzsäure versetzt:

$$CaS^5 + 2\,HCl = CaCl^2 + SH^2 + 4\,S.$$

Ein Überschuss an Säure muss vermieden werden, weil 1. dadurch auch das Calciumthiosulfat zerlegt würde:

$$S^2O^3Ca + 2\,HCl = OH^2 + CaCl^2 + SO^2 + S.$$

Der hierbei niederfallende Schwefel ist aber weicher als

das aus Schwefelcalcium allein erhaltene Präparat und nicht löslich in Schwefelkohlenstoff,

2. weil durch Säureüberschuss auch die Bildung eines schmierigen Wasserstoffschwefels, von noch nicht bestimmter Zusammensetzung, herbeigeführt wird, welcher langsam Schwefelwasserstoff ausgibt.
3. War der Schwefel nicht frei von Arsen, so bleibt letzteres in Form des Salzes $Ca^3As^2S^8$ in Auflösung, solange die Flüssigkeit alkalisch ist. Durch vorwaltende Salzsäure würde alles Arsen als Schwefelarsen gefällt werden:

$$Ca^3As^2S^8 + 6\,HCl = 3\,CaCl^2 + 3\,SH^2 + 2\,S + As^2S^3.$$

Schwefeleisen, zu dessen Bildung etwaiger Eisengehalt der Salzsäure Veranlassung gäbe, lässt sich dem niedergefallenen ausgewaschenen Schwefel durch Digestion desselben mit verdünnter reiner Salzsäure entziehen. Nach vollständigem Auswaschen wird der Schwefel an einem lauwarmen Orte zum Trocknen ausgebreitet.

Von den 12 Atomen Schwefel, welche zur Darstellung der Schwefelmilch genommen werden, gehen 2 in Form von Calciumthiosulfat und 2 als Schwefelwasserstoff verloren; die Ausbeute beträgt also theoretisch $^8/_{12}$ und bleibt in Wirklichkeit noch um 3 bis 6 pC hinter diesem Betrage zurück. Die angeführten Reactionen versinnlichen nur die Hauptzüge des ganzen Vorganges bei der Darstellung der Schwefelmilch; noch andere Processe laufen nebenher, welche einen weitern, allerdings nur kleinen Teil des Schwefels beanspruchen. Derselbe wird zur Bildung von Schwefelwasserstoff, Pentathionsäure $S^5O^6H^2$ und wohl noch anderer Sauerstoffsäuren des Schwefels verwendet, auch mag sich anfangs etwas des schwer löslichen schwefeligsauren Calciums SO^3Ca bilden.

Eigenschaften. Das in der oben angegebenen Weise erhaltene Product ist ein sehr blass gelbliches, weiches Pulver ohne Geschmack und von sehr schwachem Geruche, welches sich leicht ballt und an den Gefässen haften bleibt. Unter dem Microscop zeigt es nur rundliche Körnchen, aber keine Spur von Krystallisation. Bei nicht sorgfältiger Aufbewahrung

tritt rascher als bei gewöhnlichem sublimirtem Schwefel Säuerung, vermutlich Bildung von Thioschwefelsäure ein.

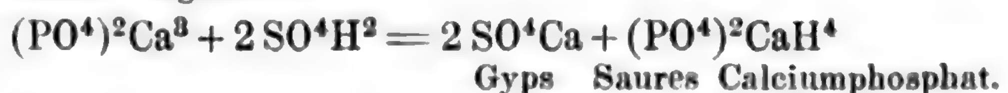
Die Schwefelmilch geht sowohl durch Auflösung in Schwefelkohlenstoff als auch durch Schmelzung in die rhombisch krystallisirende Form über; in letzterem Falle anfangs in die monocline.

Prüfung. Der gefällte Schwefel darf befeuchtetes Lackmuspapier nicht verändern, mit Salzsäure nicht brausen, an dieselbe, an Wasser, oder Ammoniak nichts abgeben, noch beim Verbrennen einen Rückstand hinterlassen. Diese Prüfung ist durch die S. 25 angegebene zu vervollständigen. In Schwefelkohlenstoff muss sich der gefällte Schwefel auflösen oder doch keinen unverbrennlichen Rückstand hinterlassen. — In England wird nicht selten gypshaltige Schwefelmilch getroffen.

§ 7. Phosphor.

Vorkommen. Im Mineralreiche finden sich Calciumphosphate, zum Teil verbunden oder gemengt mit andern Calciumsalzen, vorzüglich als Apatit und Phosphorit, stellenweise in grossen Massen. Im Pflanzenreiche sind Phosphate, obwohl nicht in grosser Menge, sehr verbreitet. In den Knochen der höhern Tiere beläuft sich die organische Substanz auf etwa $^1/_3$, der anorganische Anteil besteht zu ungefähr 83 pC aus Calciumphosphat $(PO^4)^2Ca^3$, so dass die Knochenasche gegen 20 pC Phosphor enthält. Der Phosphor gehört zu den für die Lebensthätigkeit der Organismen notwendigen Elementen.

Darstellung. Die Knochenasche wird mit $^3/_4$ ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure und einer angemessenen Menge Wasser angerührt:



$$(PO^4)^2Ca^3 + 2\,SO^4H^2 = 2\,SO^4Ca + (PO^4)^2CaH^4$$

Gyps Saures Calciumphosphat.

Die Flüssigkeit über dem zu Boden sinkenden Gyps enthält das Calciumphosphat in Lösung; letztere wird in bleiernen Pfannen concentrirt bis zu ungefähr 1.45 spec. Gewicht, mit

grobem Sand und Holzkohlenpulver gemischt, in gusseisernen Kesseln getrocknet und das Gemenge in Thonröhren geglüht. Hierbei wird $(PO^4)^2CaH^4$ zunächst verwandelt in Metaphosphat $(PO^3)^2Ca$ und Wasser $2\,OH^2$. In höherer Temperatur wirkt die Kohle reducirend; es entweichen brennbare Gase, hauptsächlich Kohlenoxyd CO, der Phosphor destillirt über und wird unter Wasser von ungefähr 50° aufgefangen.

In einfacherer Weise kann den nicht gebrannten Knochen durch Salzsäure das Calciumphosphat entzogen und der in Form der Knochen zurückbleibende Knorpel zu Leim verarbeitet werden. Das Calciumphosphat schlägt man vermittelst Kalkmilch aus der Auflösung nieder und behandelt es wie Knochenasche. Die Wirkung der Kohle tritt bei Abwesenheit von Kalk gar nicht ein und immerhin vermag dieselbe nur einen Teil der Phosphorsäure zu reduciren, indem $(PO^4)^2Ca^3$ zurückbleibt. Der Zusatz von Sand bezweckt, auch diesen Rest von Phosphorsäure noch zu reduciren.

Die im Mineralreiche abgelagerten Calciumphosphate sind noch wenig zur Phosphorgewinnung herbeigezogen worden.

Der rohe Phosphor wird in einem gusseisernen Gefässe geschmolzen, dessen Boden durch einen porösen Stein gebildet ist, den man mit einer Schicht Knochenkohle bedeckt. Indem man den Phosphor vermittelst Wasserdampf von 2 Atmosphären Druck durch diese Vorrichtung treibt, wird ersterer entfärbt und schliesslich unter warmem Wasser in Stangen geformt oder auch gekörnt.

Die Darstellung des Phosphors ist auf drei Fabriken, eine in Oldbury bei Birmingham, eine in Lyon und eine in Russland, beschränkt. Nur zu Zündhölzchen allein ist jährlich mindestens 1 Million kg Phosphor erforderlich.

Eigenschaften. Durch langsame Abkühlung des geschmolzenen Phosphors oder durch Auflösung desselben in Schwefelkohlenstoff oder Schwefelphosphor wird er in durchsichtigen, farblosen Octaëdern und Rhombendodecaëdern des regulären

Systems erhalten. Bei raschem Erstarren wird er glasartig, verliert aber allmählich von aussen her die Durchsichtigkeit.

Der Phosphor riecht eigentümlich und lässt sich schon von 40° ab in einer nicht auf ihn wirkenden Gasart sublimiren, wobei sich kleine, glänzende Krystalle bilden.

Er schmilzt bei 44° und vermag unter verschiedenen Umständen längere Zeit unterhalb dieser Temperatur in flüssigem Zustande zu verharren; bei Berührung mit festem Phosphor, oder wenn andere feste Körper in dem geschmolzenen Phosphor aneinander gerieben werden, erstarrt er.

Das spec. Gewicht des festen Phosphors ist 1.826 bei 10°; in der Kälte spröde und bei 15° bis 30° von derber Wachsconsistenz, wird er bei 37° wieder leicht zerreiblich. Bei 20° beträgt die Dampfspannung des Phosphors 0.11 mm, bei 100° nicht mehr als 3.44 mm. Er siedet bei 290°. Bei 500° ist das spec. Gewicht des Dampfes = 4.35 (Luft = 1.00), also 62 mal höher als das des Wasserstoffes; es ändert sich in höherer Temperatur nicht.

Der Luft dargeboten, oxydirt sich der Phosphor bei mittlerer Temperatur ohne bedeutende Wärmeentwickelung unter Bildung von Nebeln zu phosphoriger Säure PO^3H^3 und Phosphorigsäure-Anhydrid P^2O^3, ausserdem treten auch Ozon O^3 und Wasserstoffhyperoxyd O^2H^2 auf, ferner macht sich in hohem Grade der eigentümliche, an Knoblauch erinnernde Geruch des letzteren und des Ozons bemerkbar und im Dunkeln leuchten die Dämpfe. Die Flocken des Anhydrids sowohl als die phosphorige Säure ziehen begierig Wasser an und zerfliessen; ersteres kann sich dabei bis zur Entzündung erhitzen und verbrennt dann zu Pentoxyd (Phosphorsäure-Anhydrid) P^2O^5, welches auch entsteht, wenn Phosphor unter genügender Sauerstoffzufuhr auf mindestens 60° erhitzt wird. In reinem Sauerstoffe erfolgt diese Verbrennung mit sehr bedeutender Entwickelung von Licht und Wärme. Wasser, welches lange Zeit in geschlossenem Gefässe mit Phosphor zusammensteht oder damit geschüttelt wird, nimmt dessen Geruch, Geschmack und Giftigkeit an, ohne zunächst sauer zu werden. Obwohl

nur äusserst geringe Spuren von Phosphor in das Wasser übergehen, so färbt sich doch Silbernitratlösung, welche man zugibt, braun und lässt schwarze Metallflocken fallen.

In dem Syrup, welcher allmählich entsteht, wenn Phosphor mit Wasser befeuchtet wird, bilden sich phosphorige Säure, Unterphosphorsäure

$$\begin{matrix} HO \diagdown & P - P & \diagup OH \\ HO \diagup & \overset{\parallel}{O} \quad \overset{\parallel}{O} & \diagdown OH \end{matrix}$$

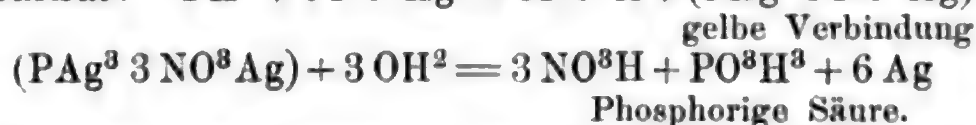
und Phosphorsäure.

Die Unterphosphorsäure kann durch Natriumacetat als krystallinisches Salz $P^2O^6Na^2H^2 + 6\,OH^2$ sogleich ausgefällt werden, da dasselbe in der Kälte 45 Teile Wasser zur Lösung bedarf.

Schwefelkohlenstoff vermag sein zwanzigfaches Gewicht Phosphor zu einer farblosen Flüssigkeit aufzulösen, bei deren Handhabung die *grösste Vorsicht* geboten ist; ein Tropfen, der auf Papier fällt, entzündet sich nach kurzer Zeit. Die Auflösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff nimmt sehr bald saure Reaction an, wenn man sie in lose verstopfter Flasche im Dunkeln stehen lässt. Auch in fetten und in ätherischen Ölen löst sich der Phosphor in der Wärme, doch nicht ohne dieselben zu verändern. In den seltenen Fällen, wo derartige Präparate erforderlich sind, würde es sich wohl empfehlen, die Phosphorlösung zunächst mit Hülfe von wenig Schwefelkohlenstoff herzustellen und hierauf mit dem betreffenden Öle zu verdünnen.

Wenn man Phosphor mit concentrirter Natronlauge erwärmt oder mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammenbringt, so entwickelt sich Phosphorwasserstoffgas, PH^3; der rote Phosphor verhält sich in dieser Hinsicht wie der weisse. Wenn man einen solchen mit Phosphor beladenen Strom von Wasserstoff oder auch von Kohlensäure durch eine neutrale Auflösung von 1 Teil salpetersaurem Silber in 1 Teil Wasser führt, so wird dieselbe gelb oder grüngelb. Gleichzeitig scheidet sich schwarzes Phosphorsilber ab, welches anfangs beim Umschütteln wieder aufgelöst wird. Dasselbe fällt sogleich nieder, wenn man eine verdünnte Silberlösung, z. B. 1 Nitrat in 25 Teilen Wasser oder mehr anwendet. Die bei

diesen Reactionen in Freiheit gesetzte Salpetersäure entzieht dem Phosphorsilber nach und nach Phosphor, so dass graues metallisches Silber zurückbleibt. Die erwähnte Färbung der concentrirten Silberlösung beruht auf der vorübergehenden Bildung einer gelben Verbindung von Phosphorsilber mit Silbernitrat: $PH^3 + 6\,NO^3Ag = 3NO^3H + (PAg^3\,3\,NO^3Ag)$



$$PH^3 + 6\,NO^3Ag = 3NO^3H + \underbrace{(PAg^3\,3\,NO^3Ag)}_{\text{gelbe Verbindung}}$$

$$(PAg^3\,3\,NO^3Ag) + 3\,OH^2 = 3\,NO^3H + \underbrace{PO^3H^3}_{\text{Phosphorige Säure.}} + 6\,Ag$$

Dieselben Erscheinungen lassen sich auch hervorrufen, wenn man Phosphor oder seine Auflösung in Schwefelkohlenstoff mit der concentrirten Silberlösung schüttelt.

Fein zerteiltes Kupfer, welches man mit Phosphor und einer Mischung von gleichen Teilen Schwefelkohlenstoff, Äther und absolutem Alcohol schüttelt, bedeckt sich mit schwarzem Phosphorkupfer. Wird dieses oder das oben erwähnte Phosphorsilber in eine wasserstoffgebende Mischung gebracht, so tritt Phosphorwasserstoff auf. Wasserstoff brennt mit einer im innern Flammenkegel grün gefärbten Flamme, wenn sich demselben Phosphorwasserstoff oder auch nur Phosphordampf beimischt; man kann hierdurch sehr kleine Mengen *Phosphor nachweisen.* Das Leuchten des Phorphordampfes, welches man zu dem gleichen Zwecke benutzt, wird durch viele Körper verhindert, z. B. durch Alkalien, sauerstoffabgebende Substanzen manigfacher Art, durch Dämpfe von Äther, Alcohol, ätherischen Ölen, auch durch Quecksilber und dessen Verbindungen.

Phosphor, welchen man in 6 Teilen Schwefelkohlenstoff gelöst in zugeschmolzener Röhre dem Sonnenscheine aussetzt, verwandelt sich in einigen Monaten in *roten Phosphor*, der sich fest an die Wandung anlegt. Auch die rote Kruste, welche nach und nach unter Wasser am Lichte aufbewahrten Phosphor überzieht, gehört jener Form an.

Phosphor bei Abschluss von Sauerstoff in geschlossenem Gefässe erhitzt, geht gleichfalls in *roten Phosphor* über, welcher erst bei 580°, ohne zu verdampfen, Andeutung von

Schmelzung und in der amorphen Masse einzelne rubinrote Krystalle zeigt. Sein spec. Gewicht erhöht sich hierbei auf 2.3. Bei Anwendung des höchsten Druckes, der sich erreichen lässt, geht der gewöhnliche Phosphor gleichfalls in roten über. In Berührung mit Jod erleidet der Phosphor dieselbe Umwandlung, wenn man z. B. einen Jodsplitter in geschmolzenen Phosphor bringt oder 3 Teile des gewöhnlichen Phosphors in 20 Teilen Schwefelkohlenstoff löst, 1 Teil Jod und schliesslich 1 Teil absoluten Alcohol oder Terpentinöl zufügt; ohne gefährliche Wärmeentwickelung scheidet sich der rote Phosphor ab.

Dieser Modification geht der Geruch und die Giftigkeit des gewöhnlichen Phosphors, auch die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff ab; es gibt überhaupt kein Lösungsmittel für erstere. An der Luft bleibt der rote unlösliche Phosphor unverändert, mit Brom übergossen oder mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumchromat zusammengerieben, explodirt er nicht, wie der lösliche weisse Phosphor. Dieser letztere wird unter Bildung von Phosphorwasserstoff und Säuren des Phosphors allmählich aufgelöst, wenn man ihn in zugeschmolzener Röhre tagelang auf dem Wasserbade mit Ammoniak von 0.92 spec. Gewicht erwärmt. Roter Phosphor verändert sich unter gleichen Umständen nicht; unter Luftabschluss längere Zeit erhitzt, kehrt er wieder in die ungefärbte Form zurück. Durch Zusammenschmelzen von Blei und Phosphor in einer Kohlensäure-Atmosphäre lassen sich schwarze Rhomboëder von *metallisch glänzendem Phosphor* erhalten.

Geschichte. Ein Schuster in Bologna, Casciorolo, hatte 1602 bemerkt, dass zwischen Kohlen geglühter Schwerspat leuchtend wurde; das so erhaltene Schwefelbaryum hiess Lapis solaris, Bologneser Leuchtstein oder Phosphor, Lichtträger. Um 1674 stellte ein sächsischer Beamter Namens Balduin durch Glühen von Kalksalpeter den Balduin'schen Phosphor dar. Derartige auffallende Präparate veranlassten vielleicht den Kaufmann Brand in Hamburg in derselben Zeit zu Ver-

suchen mit dem Abdampfungsrückstande des Urins, aus welchem er 1669 den Phosphor darstellte und die Bereitungsweise alsbald einem Dresdener Chemiker KRAFFT verkaufte, welcher durch JOHANN KUNCKEL VON LÖWENSTERN auf BRAND's Entdeckung aufmerksam gemacht worden war. KUNCKEL wusste, dass Urin dazu gedient hatte, und unternahm ebenfalls ähnliche Versuche, deren glückliches Ergebnis er seinem Freunde Prof. KIRCHMAIER in Wittenberg mitteilte. Dieser gab 1676 in einer Dissertation „Noctiluca constans . . ." die erste öffentliche Nachricht von dem Phosphor. Um 1680 glückte die Darstellung desselben auch dem englischen Chemiker BOYLE, nach dessen Verfahren HAUKWITZ, ein deutscher Chemiker in London, im ersten Drittel des XVIII. Jahrhunderts kleine Mengen Phosphor bereitete und zu hohem Preise verkaufte. Erst SCHEELE lehrte 1771 denselben aus Knochen gewinnen, EMIL KOPP entdeckte 1844 in Strassburg den roten amorphen, seit 1848 von SCHRÖTTER näher untersuchten Phosphor, dessen Unschädlichkeit DE VRIJ 1851 wahrnahm. Zur Anfertigung von Reibzündhölzern wurde der Phosphor 1833 zuerst herbeigezogen.

§ 8. Kohlenstoff. — Carboneum.

Vorkommen. Reiner Kohlenstoff findet sich in der Natur als *Diamant;* schon der allerdings oft auch krystallisirte *Graphit* ist selten rein und die ungeheuren Ablagerungen von *Anthracit*, *Steinkohle* und *Braunkohle* bestehen aus Kohlenstoff, welcher von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und oft noch andern Elementen begleitet ist.

In Verbindungen von unübersehbarer Manigfaltigkeit kommt der Kohlenstoff im Mineralreiche (§ 50), ganz vorzüglich jedoch in der organischen Natur vor; Pflanzen und Tiere sind imstande, Kohlenstoffverbindungen hervorzubringen. Die Pflanzen vermögen sich zu diesem Zwecke den Kohlenstoff des in der Atmosphäre vorhandenen oder in Wasser gelösten Kohlendioxydes anzueignen.

Die kohlenstoffhaltigen Verbindungen, welche in der organischen Natur vorhanden sind, unterschied man anfangs als *organische Verbindungen;* jetzt zählt man dazu auch kohlenstoffhaltige Substanzen, welche künstlich dargestellt werden, gleichgültig, ob sie auch in Pflanzen und Tieren vorkommen oder nicht. Als organische Chemie bezeichnet man demgemäs denjenigen Teil der Wissenschaft, welcher sich mit den Verbindungen des Kohlenstoffes befasst, ohne jedoch diese Definition mit aller Strenge durchzuführen.

Aus vielen organischen und anorganischen Verbindungen des Kohlenstoffes kann man diesen abscheiden, er tritt alsdann amorph und mit schwarzer oder braunschwarzer Farbe auf.

Unter gewöhnlichen Umständen zeichnet sich der freie Kohlenstoff aus durch die geringe Neigung zur Verbindung mit andern Elementen. In der Glühhitze oxydirt er sich allerdings zu CO oder CO^2 und nimmt auch leicht Schwefel auf (§ 166), aber mit Wasserstoff vereinigt er sich nur unter Mithülfe der Electricität zu Acetylen C^2H^2 und lässt sich nicht mit Phosphor, Chlor, Brom oder Jod verbinden.

Nicht nur ist die Zahl der in der Natur vorhandenen kohlenstoffreichen Verbindungen sehr gross, sondern dieselben können mit Leichtigkeit in unendlich viele andere, gut characterisirte Verbindungen übergeführt werden, welche teils reicher, teils ärmer an Kohlenstoff sind, als die zum Ausgangspunct gewählten organischen Körper. Schon die einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffes, diejenigen mit Wasserstoff (§ 172 und § 251), liefern eine zahllose Menge von Derivaten der verschiedensten Art.

In den Kohlenwasserstoffen ist die Anzahl der Wasserstoffatome entweder gleich der Zahl der mit ihnen vereinigten Kohlenstoffatome oder doppelt, dreimal oder höchstens viermal so gross; auch andern Elementen oder Atomgruppen gegenüber erweist sich der Kohlenstoff als mit 4 Affinitäten ausgestattet. In dieser Vierwertigkeit desselben liegt ein Grund der grossen Manigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen.

Von den chemischen Eigenschaften der Kohle abgesehen ist namentlich auch bemerkenswert ihr Vermögen, mancherlei gasförmige und flüssige oder gelöste Substanzen festzuhalten. Dasselbe kommt besonders der sehr fein zerteilten Kohle zu, welche z. B. erhalten wird, indem man Knochen oder andere tierische Gebilde verkohlt und von Calciumphosphat und andern anorganischen Stoffen befreit. Solche *Tierkohle* wirkt viel kräftiger entfärbend, als auf andere Weise bereitete Kohle.

Geschichte. Die Erkenntnis des Kohlenstoffgehaltes der Kohlensäure ist Black (1757) zu verdanken. Namentlich Lavoisier zeigte 1773, dass der Diamant Kohlenstoff ist, was 1779 durch Scheele auch für den Graphit festgestellt wurde. Im Sumpfgase (§ 172) wies Berthollet 1785 Kohlenstoff nach, welcher sich nach und nach, ganz besonders durch die Untersuchungen Lavoisier's seit 1781 und Theodor de Saussure's seit 1804 als Bestandteil aller „organischen" Verbindungen herausstellte.

II. Metalle.

§ 9. Silber. — Argentum.

Vorkommen. Das Silber ist ziemlich verbreitet und kommt stellenweise in Menge vor. Es findet sich gediegen, am häufigsten aber in Bleierzen, besonders im Bleiglanze, PbS, dessen Silbergehalt bei 1/2 pC schon die Verarbeitung lohnt, meist aber beträchtlich geringer ist. Weit reichhaltiger sind Silberglanz Ag^2S, Rotgültigerz $(Ag^2S)^3As^2S^3$, die Fahlerze (silberhaltige Sulfide des Antimons und Arsens) und zahlreiche andere Mineralien.

Darstellung. Bei der Darstellung des Bleies lässt sich der Silbergehalt concentriren, so z. B. durch das 1833 von PATTINSON eingeführte Verfahren, welches beim Schmelzen des aus Bleiglanz gewonnenen Bleies einen zuerst erstarrenden krystallinischen und einen länger flüssig bleibenden, silberreicheren Anteil liefert. Letzterer wird dem Oxydationsfeuer des Flammenofens ausgesetzt und durch die „*Treibarbeit*" das Blei zu Silberglätte (§ 27) oxydirt. Diese nimmt auch die Oxyde anderer Metalle auf und kann von dem schmelzenden reinen Silber abgeschöpft werden. Eine andere Methode gründet sich auf die Leichtigkeit, mit welcher Zink, das mit silberhaltigem Blei zusammengeschmolzen wird, sich des Silbers bemächtigt und sich als besondere Schicht über das Blei erhebt. Aus dieser Legirung lässt sich das Zink abdestilliren oder durch Glühen im überhitzten Wasserdampfe oxydiren:

$$Zn + OH^2 = H^2 + ZnO$$

Das Zinkoxyd wird endlich durch Abschlämmen von dem in lockerer Form abgeschiedenen Silber getrennt.

In Mexico und den südamericanischen Cordilleren werden Fahlerze und Rotgültigerze fein gemahlen und unter Wasser mit geröstetem Kupferkies, Kochsalz und Quecksilber auf das innigste gemischt. Durch dieses *Amalgamationsverfahren* bildet sich langsam Silberamalgam, woraus das Quecksilber abdestillirt wird, so dass das Silber zurück bleibt. Der Process beruht der Hauptsache nach darauf, dass Eisensulfat und Kupfersulfat, welche durch das Rösten entstanden, in Chloride übergeführt werden: $SO^4Cu + 2\,NaCl = SO^4Na^2 + CuCl^2$

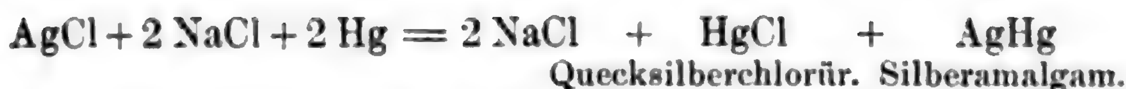
oder $(SO^4)^3\ Fe^2 + 6\,NaCl = 3\,SO^4Na^2 + Fe^2Cl^6$

Durch das Eisenchlorid oder Kupferchlorid wird das Schwefelsilber zerlegt: $Ag^2S + CuCl^2 = CuS + 2\,AgCl$

und $Ag^2S + Fe^2Cl^6 = 2\,FeCl^2 + S + 2\,AgCl$

Eisenchlorür. Chlorsilber.

Das Chlorsilber bleibt im Chlornatrium gelöst und wird schliesslich durch das Quecksilber in flüssiges Silberamalgam verwandelt:



$$AgCl + 2\,NaCl + 2\,Hg = 2\,NaCl + HgCl + AgHg$$

Quecksilberchlorür. Silberamalgam.

Das Quecksilberchlorür zersetzt man durch Eisen oder Kalk, um das Quecksilber wieder zu erhalten; trotzdem ist der Verlust an letzterem ganz erheblich.

Durch das Rösten silberhaltiger Kupferkiese, die frei von Antimon und Arsen sind, erhält man Silbersulfat und Kupferoxyd, indem das erstere ohne Zersetzung eine hohe Temperatur erträgt. Man kocht das Silbersulfat mit Wasser aus und schlägt vermittelst Kupfer metallisches Silber nieder. Diese Methode der *Silbergewinnung auf nassem Wege* kommt weiterhin unter Vermittelung von Kochsalz in Anwendung, indem das Silbersulfat von heisser Kochsalzlösung in Chlorid verwandelt und gelöst wird.

Die weitaus grösste Menge Silber liefert Mexico. 1 kg desselben stellt einen Wert von ungefähr 149 Mark dar.

Zum Zwecke der Reinigung des Silbers geht man vom Chlorsilber oder vom Sulfat aus. Das in Wasser unlösliche Chlorsilber ist leicht rein zu erhalten und unter kaltem Wasser in Berührung mit Zink zu reduciren, wenn man verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure oder besser Ammoniak zugibt. Ebenso leicht geht die Reduction im Wasserbade vor sich, wenn man 2 Teile Chlorsilber mit 4 Teilen Natronlauge (1.33 spec. Gewicht) erwärmt. Das abgeschiedene, schwammige, schwarze Silber wäscht man aus und erwärmt es im ersteren Falle wieder mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, um es von Spuren hartnäckig anhaftenden Zinks vollends zu befreien. Im zweiten Falle wäscht man das Silber mit Wasser aus.

Das Silbersulfat erfordert 70 Teile siedenden, 87 kalten Wassers zur Auflösung und lässt sich daher leicht von andern Sulfaten trennen. Mit heisser Eisenvitriollösung zusammengebracht, liefert es ein dichtes Pulver von leicht rein zu waschendem Silber:

$$SO^4Ag^2 + 2\,SO^4Fe = (SO^4)^3Fe^2 + 2\,Ag$$

Silbersulfat. Ferrosulfat. Ferrisulfat.

Statt des Eisenvitriols dienen auch Abfälle von metallischem Eisen: $SO^4\,Ag^2 + Fe = SO^4\,Fe + 2\,Ag$.

Wird hierbei das Eisen allmählich in den Brei eingetragen, den man durch Zerreiben der Silbervitriolkrystalle mit Wasser erhält, so gelingt es, den Zeitpunct zu treffen, wo das Silber nahezu vollständig ausgefällt ist, nicht aber das Kupfer, sofern dieses nicht schon vollständig in der Mutterlauge des Silbersulfates geblieben war. Die Wärmeentwickelung beim Eintragen des Eisens ist genügend, um die Reduction des Silbers sehr rasch zu Ende gelangen zu lassen. Die geringen, durch das Eisen in das Silber übergeführten Unreinigkeiten gehen zuletzt beim Schmelzen des letzteren in die Schlacke.

Argentum foliatum, Blattsilber, wird durch Walzen und Ausschlagen des Metalles, zuletzt zwischen Goldschlägerhaut (vom Blinddarm des Rindes), dargestellt. Dazu eignet sich nur ein ziemlich reines Silber. Genauere Prüfung wäre nach den Angaben unter Argentum nitricum auszuführen; enthält das Blattsilber Zinn, so bleibt dieses bei der Auflösung in Salpetersäure als unlösliche Zinnsäure zurück.

Eigenschaften. Das Silber kommt in der Natur in Formen des regulären Systems vor, ebenso gelegentlich als Hüttenproduct und bei der Reduction seiner Salze; es bricht hackig, ist ausgezeichnet durch grosse Festigkeit und lässt sich sehr leicht in dünnste Platten und Drähte dehnen und strecken. Sein spec. Gewicht wechselt je nachdem es geschmolzen, aus Lösungen niedergeschlagen, geprägt oder destillirt wird, von 10.424 bis 10.62. In äusserst feiner Zerteilung bietet das Silber violette Färbung dar; in dünnster Schicht lässt es das Licht mit violetter, gelblicher oder grünlicher Färbung durch. Das Silber ist schmiedbar und schweissbar, es schmilzt bei ungefähr 1000° und ist in kleinen Mengen destillirbar, wenn ein aus Kalk gefertigter Tiegel mit einem helmartigen, ebenfalls aus Kalk geformten Aufsatze durch Knallgas auf die höchste erreichbare Temperatur gebracht wird. Dabei entstehen in Form eines äusserst dünnen Beschlages Spuren von Silberoxyd Ag^2O. Salpetersäure löst das Silber leicht, concentrirte Schwefelsäure nur in der Hitze; von Wasserstoff-

säuren wird es gar nicht angegriffen, durch Ätzkali und Ätznatron viel weniger oxydirt als Gold und Platin, so dass silberne Gefässe zu Schmelzungen mit Alkalien dienen können, wo Platingefässe vermieden werden müssen.

Geschichte. Das Silber ist seit den ältesten Zeiten bekannt; bei den alten Ägyptern z. B. wurde es so hoch geschätzt, wie das Gold und eine Legirung beider Metalle mit 20 bis 50 pC Silber diente bei den Griechen unter dem Namen Elektros (ὁ ἤλεκτρος im Gegensatze zu τό ἤλεκτρον, Bernstein) zu Schmucksachen.

Im Altertum wurde Silber durch die oben erwähnte „Treibarbeit" gewonnen; in den so ausserordentlich silberreichen südamericanischen Ländern fand das Amalgamationsverfahren im XVI. Jahrhundert Eingang.

Der Wert des Silbers hat im Laufe der Zeiten, namentlich im Verhältnisse zum Golde, beträchtliche Schwankungen erlitten. Im römischen Altertum und im frühern Mittelalter stand dieses Wertverhältnis wie 1 : 12 bis 1 : 13, in Florenz zwischen den Jahren 1252 und 1500 wie 1 : 10 bis 1 : 13. In Mitteleuropa hob sich dieses Verhältnis bis gegen Ende des XVII. Jahrhunderts auf 1 : 15. Im Jahre 1851 und noch längere Zeit hindurch lieferten die Bergwerke durchschnittlich 886 000 kg Silber im Jahre und man konnte annehmen, dass ungefähr 22.5 pC der im Umlaufe befindlichen Münzen aus Silber bestanden, 77.5 pC aus Gold (vom Kupfer abgesehen). Von jener Zeit an nahm aber die Silberproduction so sehr zu, dass die Ausbeute des Jahres 1884 auf 2 860 000 kg und das gemünzte Silber auf 57 pC (gegen nur noch 43 pC Gold) zu schätzen ist. Demgemäs stellte sich denn auch im Jahre 1886 das Wertverhältnis des Goldes zu Silber = 22 : 1. Noch 1867 war dasselbe = 15.5 : 1 gewesen. Die Verschiebung der beiden Edelmetalle in Betreff ihres gegenseitigen Wertes macht sich auf den verschiedensten wirtschaftlichen Gebieten in höchst empfindlicher Weise fühlbar.

§ 10. Gold. — Aurum.

Vorkommen. In grösseren Mengen nur gediegen, aber meist begleitet von Silber, auch wohl von Kupfer, Eisen, seltener von Platin, Rhodium, Palladium. In neuerer Zeit haben Australien, Californien, Südafrica am meisten Goldsand und Goldstaub geliefert, indem das Metall aus dem Sande oder dem zerkleinerten Gesteine ausgewaschen oder mit Borax ausgeschmolzen wird. Der Wert des von 1848 bis 1859 in Californien gewonnenen Goldes überstieg 2556 Millionen Mark.

Reindarstellung. Durch die bei Silber erwähnten Behandlungsarten erhält man goldhaltiges Silber, welches mit Schwefelsäure von 1.84 spec. Gewicht erhitzt wird, so lange noch Schwefeldioxyd entsteht. Die Lösung wird abgegossen, der pulverige Rückstand von nahezu reinem Golde abgewaschen und wiederholt mit Schwefelsäure gekocht, zuletzt mit Natriumbisulfat geschmolzen, um alles Silber auszuziehen. Goldreiche Legirungen löst man auch wohl in Königswasser, wodurch das Silber als AgCl abgeschieden wird, dampft beinahe bis zur Trockne ein, verdünnt mit Wasser und fällt mit Eisenvitriollösung oder Oxalsäure das Gold als braunes Pulver:

$$2\,AuCl^3 + 6\,SO^4Fe = 2\,(SO^4)^3Fe^2 + Fe^2Cl^6 + 2\,Au$$

Ferrosulfat. Ferrisulfat. Ferrichlorid.

$$2\,AuCl^3 + 3\,C^2H^2O^4 = 6\,CO^2 + 6\,HCl + 2\,Au$$

Oxalsäure.

Aurum foliatum, Blattgold, erhält man aus gewalztem Golde durch Schlagen wie das Blattsilber. Nur reines Gold kann so sehr dünn geschlagen werden; es übertrifft in dieser Hinsicht die andern Metalle.

Eigenschaften. Die in der Natur vorkommenden Krystalle des Goldes, so wie die aus concentrirter Goldlösung durch Eisenvitriol gefällten sehr kleinen Würfel gehören dem regulären System an. Das spec. Gewicht des Goldes beträgt je nach der Bearbeitung desselben 19.3 bis 20.7; es ist weicher als das Silber, schmilzt bei etwa 1200° und bietet dann blaugrüne Farbe dar. Sehr dünne Häutchen des Goldes sind durchsichtig und erscheinen im durchfallenden Lichte grün

oder blau; sehr feinpulverig gefälltes Gold ist braun bis rot. Bei den Temperaturen, welche zum Schmelzen des Platins erreicht werden müssen, ist das Gold verdampfbar. Es wird von Salpetersäure oder Salzsäure nicht angegriffen, löst sich aber in dem Gemisch beider Säuren als $AuCl^3$ auf. In fein zerteiltem Zustande wird es auch von Chlorwasser oder Bromwasser gelöst.

Geschichte. Das Gold ist leicht zu verarbeiten; diese Eigenschaft und seine schöne, allen natürlichen Einflüssen trotzende Farbe wies demselben schon in frühester Zeit seine bevorzugte Stellung an. Für den Geldmarkt und die gesamte Volkswirtschaft sind die Schwankungen des Wertverhältnisses zwischen Gold und Silber von einschneidender Bedeutung. 1 kg Gold stellt gegenwärtig (1885) einen Wert von ungefähr 2750 Mark dar. Die jährliche Goldproduction betrug 1851 nahezu 200 000 kg, 1884 nur 140 000 kg. (Vergl. Geschichte des Silbers.)

§ 11. Quecksilber. — Hydrargyrum.

Vorkommen. Quecksilber und seine Verbindungen werden nicht eben häufig getroffen. Als Zinnober und in untergeordneter Menge auch gediegen findet es sich in grössern Mengen in Almáden de Azogue (Provinz Ciudad real, zwischen Madrid und Sevilla, im nördlichen Teile der Sierra Morena in Spanien), in den Julischen Alpen bei Idria zwischen Görz und Laibach, in New-Almáden, New-Idria, Redington und Sulphur Bank bei San José in Californien, in geringer Entfernung südöstlich von San Francisco, ferner in den mittlern Provinzen Chinas, sowie auf Borneo.

Die *Darstellung* beruht auf dem Ausschmelzen des Metalls oder auf der Oxydation des Schwefels des Zinnobers durch Rösten bei Luftzutritt: $HgS + 2O = SO^2 + Hg$.

In Almáden und New-Almáden dienen dazu in einander gesteckte thönerne Röhren, die *Aludeln* (al uthal, arabisch: der Apparat); in Idria eigene, weit zweckmässigere Röstöfen, wobei der Quecksilberdampf sich in Thonkammern verdichtet, das

Schwefeldioxyd aber verloren geht. In Böhmen glüht man die geringhaltigen Zinnobererze mit Hammerschlag gemengt in einem domförmigen Behälter, der durch Wasser abgesperrt ist; es bildet sich Schwefeleisen FeS, neben SO^2 und der Quecksilberdampf verdichtet sich unter dem Wasser. In Rheinbaiern wurde das Erz in eisernen Retorten mit Kalk geglüht:

$$4\,HgS + 4\,CaO = 3\,CaS + SO^4Ca + 4\,Hg.$$

Diese mangelhaften Einrichtungen sind in neuester Zeit in Californien durch weit vollkommenere Öfen ersetzt worden, welche, wie es scheint, jedem Verluste an Quecksilber vorbeugen.

New-Almáden liefert jährlich bis 3 Mill., Almáden in Spanien bis $1^1/_4$ Mill., alle übrigen Hütten zusammen nur ungefähr $^1/_2$ Mill. kg Quecksilber. Es kommt in eisernen Flaschen, welche $34^1/_2$ kg enthalten, auf den Markt.

Die *Reinigung* von fremden Metallen lässt sich erreichen, indem man das Quecksilber kräftig mit Wasser durchschüttelt, welchem man $^1/_2$ pC rotes Kaliumchromat und etwas Schwefelsäure zugibt. Eben so gut kommt man zum Ziele, wenn man das verunreinigte Quecksilber durch eine möglichst hohe Schicht von Eisenchloridlösung fallen lässt. Diese gibt mit grösster Leichtigkeit Chlor an die andern Metalle ab, weniger rasch aber an das Quecksilber. Bei stärkerer Verunreinigung empfiehlt sich Destillation des Quecksilbers aus eisernen Retorten, in welchen man es mit einer Schicht Eisenfeile bedeckt. Vollkommen reines Quecksilber erhält man durch Destillation des Sublimats mit Eisenfeile:

$$HgCl^2 + Fe = FeCl^2 + Hg.$$

Eigenschaften. Die Reinheit desselben lässt sich schon daran erkennen, dass es beim Ausgiessen glänzende kugelrunde Tropfen bildet, welche leicht zusammenfliessen; in sehr feiner Zerteilung, z. B. bei der Reduction aus seinen Salzen sieht es grau oder schwarz aus, in dünnster Schicht bläulich.

Das Quecksilber erstarrt bei $-39{.}98^0$ und bildet dann schneidbare, körnig brechende Krystalle des regulären Systems

von 14.39 spec. Gewicht. Bei + 15° wiegt das flüssige Metall 13.573, bei 0° 13.595. Es verdampft selbst in festem Zustande hinlänglich, um einen über demselben hängenden, mit neutraler Silberlösung bestrichenen Papierstreifen zu schwärzen. Die glänzende Oberfläche des Quecksilbers wird an feuchter Luft nach und nach matt infolge einer allerdings nur sehr beschränkten Bildung von Oxydul. Erhält man das Metall längere Zeit in einer Hitze, welche sich seinem Siedepuncte nähert, so entsteht rotes Oxyd (siehe § 23). Bei 357° verwandelt sich das Quecksilber in farblosen, sehr giftigen Dampf. 1 Volum des letzteren wiegt 100 mal mehr als 1 Volum Wasserstoff, 6.93 mal mehr als 1 Volum Luft. Aber die kleinste Gewichtsmenge Quecksilber, welche in Verbindungen enthalten ist, beträgt 200, wenn Wasserstoff = 1 gesetzt wird. 1 Atom Quecksilber erfüllt daher ausnahmsweise 2 Volumina; sein Gasvolumgewicht fällt nicht mit dem Atomgewichte zusammen.

Wenn es sich um die Auffindung kleinster Mengen von Quecksilber handelt, so ist die Möglichkeit nicht ausser Acht zu lassen, dass Spuren des Metalles aus einer siedenden Flüssigkeit mit verdampfen könnten.

Geschichte. Das Quecksilber ist seit dem Altertum bekannt; schon vor der Römerzeit wurden die castilischen Minen betrieben. Man benutzte das Metall damals zum Vergolden, sowie auch in der Medicin. Unguentum hydrargyri (cinereum) wurde im XIII. Jahrhundert in Wales gebraucht.

In der mittelalterlichen Pharmacie und Alchemie nahm das Quecksilber in practischer wie in theoretischer Hinsicht stets eine äusserst hervorragende Stelle ein. Die spanischen Gruben wurden auch von den Arabern betrieben, auf welche der Ortsname Almáden de Azogue hinweist; al máden heisst eine Mine und azzôka, das Metall, letzteres zusammenhängend mit dem persischen Worte Zîwa, lebendig.

Von der spanischen Krone wurden die Quecksilbergruben erst ausgibig in Betrieb gesetzt, als die americanischen Silberwerke das Quecksilber zur Amalgamation (S. 37) nötig hatten. 1525 verpfändete Spanien die Gruben von Almáden den reichen

Fugger in Augsburg, in deren Händen sie bis 1645 blieben. Von 1564 bis 1875 hat Almáden im ganzen 120 Millionen kg Quecksilber geliefert. Der Betrieb ist gegenwärtig in den Händen der Regierung, welche sich jedoch 1870 verpflichtet hat, das Metall ausschliesslich dem Hause Rothschild zu verkaufen. Zu Anfang des XV. Jahrhunderts waren die nunmehr längst eingegangenen pfälzischen Quecksilbergruben, z. B. diejenigen am Rosswalde unweit Bockenhausen, im Betriebe. Die Erze von Idria hingegen wurden erst am Ende des XV. Jahrhunderts entdeckt. — Das californische Quecksilber war schon den dortigen Eingeborenen bekannt gewesen, doch wurde New-Almáden erst 1845 in Angriff genommen.

1759 wurde zuerst durch Braune in Petersburg das Gefrieren des Quecksilbers in einer Kältemischung aus Schnee und Scheidewasser beobachtet; Cavendish bestimmte 1783 den Erstarrungspunct nach Beobachtungen, die auf seine Veranlassung im arctischen America angestellt wurden.

§ 12. Wismut. — Bismutum.

Vorkommen. Im sächsischen Erzgebirge (hauptsächlich in Schneeberg), in Californien, in San Luis Potosi in Mexico, in Bolivia, teils gediegen, teils als Oxyd, Carbonat, Sulfid; im ganzen ist Wismut wenig verbreitet.

Darstellung. Die Erze werden geröstet, um Schwefel und auch wohl Arsen zu beseitigen und unter einer Decke von Schlackenzuschlag (Kochsalz und Salpeter) und Eisen mit Kohle geschmolzen. In der obern Schicht der bald erstarrenden Schmelze sammelt sich das Arsen, verbunden mit Cobalt, Eisen, Nickel, während die untere, scharf getrennte und länger flüssig bleibende Schicht aus Wismut besteht und leicht abgelassen werden kann. Dasselbe wird gereinigt, indem man es auf einer geneigten Eisenplatte mit Holzfeuer niederschmilzt. Das Arsen verflüchtigt sich hierbei grössten Teils, Kupfer, Cobalt, Nickel, Blei, Silber, die noch in geringer Menge vorhanden sein konnten, bleiben fast vollständig auf

der Eisenplatte zurück. Das Wismut wird schliesslichin halbkugelige, eiserne Formen geschöpft und in Form von Broten von 10 bis 12 kg Gewicht, vorzüglich von den sächsischen Blaufarbenwerken (Smaltewerken), besonders Oberschlema und Pfannenstiel, in den Handel gebracht. Die besten Brote enthalten kaum $^1/_4$ pC Unreinigkeiten, hauptsächlich Kupfer, Blei und Schwefel. Peruanisches Wismut enthält über 5 pC Eisen, Kupfer, Antimon und Zinn.

Das Wismut kann weiterhin gereinigt werden, indem man es in möglichst niedriger Temperatur schmilzt und in 1000 Teile desselben ein Gemenge von 45 Teilen gutem Cyankalium und 17 Teilen Schwefel einträgt und unter Umrühren eine Viertelstunde lang stärker erhitzt. Arsen, Blei, Kupfer werden dadurch als Sulfide ausgeschieden, das Wismut aber nicht angegriffen.

Sehr rein lässt sich das letztere in kleinstem Masstabe auch erhalten, wenn man es in Salpetersäure löst, mit Wasser bei zu beginnender Trübung verdünnt und nach einigen Stunden von dem geringen Niederschlage klar abgiesst. Die Flüssigkeit versetzt man mit Natronlauge, bis das Wismuthydroxyd ausgeschieden und alkalische Reaction eingetreten ist. Fügt man hierauf concentrirtes Glycerin bei, so gelingt es nach öfterem Umschwenken, das Hydroxyd in Lösung zu bringen; vermischt man diese letztere alsdann mit einer Auflösung von Traubenzucker und lässt das ganze Gemisch stehen, so scheiden sich Silber und Kupfer (letzteres als Oxydul) ab, wenn diese Metalle vorhanden waren. Erwärmt man endlich die Flüssigkeit zum Sieden, so fällt das Wismut als graues Pulver aus.

Die sächsischen Blaufarbenwerke erzeugen jährlich etwa 18 000 kg Wismut, die übrigen sächsischen Hütten ungefähr 4500 kg und England 2500 kg. Der Preis beträgt durchschnittlich $^1/_5$ von dem des Silbers.

Eigenschaften. Das geschmolzene Wismut ist sehr hart und spröde, von weisser, in rötlich spielender Farbe; spec. Gewicht 9.8. In der Natur findet es sich in Rhomboëdern des hexagonalen Systems, welche sich auch durch

Schmelzung des reinen Metalles leicht sehr schön darstellen lassen. Die Winkel der Rhomboëder messen 87° 40′, so dass letztere Würfeln täuschend ähnlich sehen. Durch oberflächliche Oxydation läuft das Metall bunt an, besonders wenn es erhitzt wird; geschmolzenes Wismut zeigt beim Erstarren beträchtliche Ausdehnung. Es schmilzt bei 268° und ist sehr geeignet zur Herstellung *leichtflüssiger Legirungen.* Mischt man z. B. zusammen 100 Teile Cadmium (Schmelzpunct 316°), 133 Zinn (228°.5), 267 Blei (326°) und 500 Teile Wismut, so entsteht eine schon bei 63° schmelzende Legirung.

Im Wasserstoffgase ist das Wismut in hoher Temperatur destillirbar; viel leichter verflüchtigt es sich bei Erhitzung im Vacuum.

An der Luft verbrennt das Wismut mit bläulichweisser Flamme zu gelbem Oxyd Bi^2O^3.

Das Wismut ist nicht imstande, sich mit Wasserstoff zu verbinden und unterscheidet sich hierdurch besonders vom Antimon und Arsen. Anderseits leitet es die Wärme weit weniger als die eigentlichen Metalle.

Prüfung. Auf Kupfer, Arsen, Blei, Silber wird nach den gewöhnlichen analytischen Methoden geprüft. Aufmerksamkeit verdienen ausserdem Thallium und Tellur, welche schon in bolivianischem Wismut vorgekommen sind. Beide würden sich bei anhaltendem Erwärmen des Metallpulvers mit concentrirter Schwefelsäure auflösen. Durch Wasser lässt sich alsdann neben basischem Wismutsulfat alles Tellur unverändert abscheiden. Nach dem Trocknen kann letzteres an der Luft zu Tellurigsäureanhydrid verbrannt werden, welches von Chlorwasserstoffsäure als tellurige Säure TeO^3H^2 gelöst wird; schwefelige Säure fällt aus dieser Flüssigkeit graue Flocken von Tellur. (Vergl. weiter § 139.)

Die von dem Tellur und Wismutsulfat abgegossene Schwefelsäure wird durch Schwefelwasserstoff von Wismut befreit, concentrirt, neutralisirt und mit Jodkalium versetzt. Bei Gegenwart von Thallium fällt gelbes Jodthallium TlJ nieder.

Geschichte. Im XV. Jahrhundert scheint BASILIUS VALENTINUS das Wismut unter dem der persischen Sprache entstammenden Namen Marcasita gekannt zu haben; bestimmt wurde es von AGRICOLA als Bisemutum, von PARACELSUS als Wissmat unterschieden. Häufig bedeutete Wismut auch Bleiglanz.

§ 13. Eisenpulver. — Ferrum pulveratum.

Dieses Präparat wird in besonderen kleinen Fabriken in Tirol, z. B. in Reute und Innichen (Pusterthal) hergestellt, indem man vermittelst Wasserkraft grosse Feilen auf Eisenstäbe wirken lässt, welche durch eine zweite Vorrichtung herangeschoben werden. Die zunächst abfallenden gröblichen Feilspäne werden in eisernen Mörsern mit eisernen Keulen zerstampft, dann auf eine Windmühle gebracht, welche das feinste Pulver in einen Schlot hineinbläst, der in seiner untern Hälfte in 5 bis 6 Querfächer geteilt ist. Das allerfeinste Eisenpulver fliegt bis zum letzten Fache, und die gröberen Anteile bringt man in den Mörser zurück.

Eigenschaften. Eisen in feinster, auf diesem Wege erreichbarer Zerteilung ist schwach glänzend, graulich, von spec. Gewicht 7.78, aber in Wasser wegen anhaftender Luftblasen nicht sofort vollständig untersinkend. Es wird vom Magnet angezogen und verglimmt beim Erhitzen an der Luft zu schwarzem Oxyduloxyd $Fe^2O^3 FeO$.

Prüfung. Schmiedeeisen, welches zur Darstellung dieses Pulvers dient, enthält immer geringe Mengen von Kohlenstoff (weniger als 1 pC) und Spuren von Schwefel. Löst man das gepulverte Eisen in Salzsäure oder Schwefelsäure auf, so entwickelt sich Kohlenwasserstoff und Schwefelwasserstoff. Wenn man dem Gasstrome einen Papierstreifen darbietet, welcher mit einer Auflösung von Silbernitrat in gleichviel Wasser getränkt ist, so färbt sich das Papier bei Anwesenheit von Arsen braun bis gelb, zuletzt schwarz; letzteres tritt sofort ein, wenn man

den gelben Fleck mit Wasser benetzt. (Siehe § 36.) Je rascher und je stärker das Papier, mit welchem man die Mündung des Reagirrohres leicht verschliesst, diese Erscheinungen darbietet, desto unreiner ist das Eisenpulver.

Gänzliches Ausbleiben der erwähnten Reactionen ist nicht zu erwarten.

Die Auflösung des Eisens in Salzsäure führt man durch Erwärmen mit Salpetersäure in Ferrichlorid über und fällt daraus vermittelst Ammoniak das Hydroxyd, worauf im Filtrate durch Schwefelammonium keine Trübung hervorgerufen werden darf. Hierdurch würden Kupfer, Zink, Mangan, Cobalt und Nickel angezeigt werden können, nicht aber Phosphor, Arsen, Antimon, Zinn, Wismut, Quecksilber, Blei. Mit Ausnahme des Phosphors lassen sich die eben genannten Elemente vermittelst Schwefelwasserstoffwasser erkennen, welches man auf die ursprüngliche saure Eisenlösung fliessen lässt; die Berührungsfläche darf sich hierbei nicht färben. — Der Kohlenstoff des Eisens verrät sich bei dessen Auflösung in Salzsäure teils durch den übeln Geruch der dabei entstehenden Kohlenwasserstoffe, teils durch das Zurückbleiben schwarzer Flocken. Der Geruch kann auch von Phosphorwasserstoffgas oder Schwefelwasserstoff herrühren, welche einen mit neutraler Lösung von Silbernitrat befeuchteten Papierstreifen schwärzen (vgl. § 36); durch Schwefelwasserstoff würde auch ein mit Bleizuckerlösung getränkter Streifen geschwärzt. Die genaue Bestimmung des Eisens in dem Präparate ist vermittelst Kaliumpermanganat in der bei Ferrum reductum erwähnten Weise auszuführen.

Geschichte. VALERIUS CORDUS gab in seinem Dispensatorium (Nürnberg 1546, Praeparationes quorundam simplicium) eine Vorschrift zur Reinigung der „Limatura ferri aut chalybis", indem er dieselbe einen Monat lang mit Essig maceriren liess.

§ 14. Reducirtes Eisen. — Ferrum reductum.

Darstellung. Durch Glühen der Eisenoxyde oder ihrer Verbindungen mit flüchtigen Säuren im getrockneten Wasserstoffgase. Dabei kommt zunächst in Betracht die Reinheit des Eisenoxydes, welche am besten erreicht wird durch Fällung von reiner Eisenchloridflüssigkeit mit Ammoniak, vollständiges Auswaschen und Trocknen des Niederschlages.

Statt des Eisenoxydes kann auch das Ferrooxalat (oxalsaures Eisenoxydul) $C^2O^4Fe + 2OH^2$ dienen, welches als hellgelbes, microkrystallinisches Pulver niederfällt, wenn eine Auflösung von Eisenvitriol zu heiss gesättigter wässeriger Lösung von Oxalsäure gegossen wird. Das Oxalat muss durch Auswaschen mit kaltem Wasser von Schwefelsäure befreit werden.

Auf die Reinigung des Wasserstoffes ist ebenfalls grosse Sorgfalt zu verwenden; er enthält leicht Schwefelwasserstoff, welcher von schwefelhaltigem Zink herrührt oder auch entsteht, wenn allzu concentrirte Schwefelsäure sich mit dem Zink erhitzt. Ferner kann sich dem aus Zink und Schwefelsäure dargestellten Wasserstoffe Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff und Phosphorwasserstoff beimengen; Arsen, Antimon und Phosphor würden sich alsdann mit dem Eisen verbinden. Die Reinigung und Trocknung des Wasserstoffes wird erreicht, indem man ihn der Reihe nach durch Bleiessig, Silberlösung, concentrirte Schwefelsäure und festes Ätznatron streichen lässt.

Das Eisenoxyd oder das Oxalat wird in dünner Schicht in einem Porzellanrohr oder in einem eisernen Rohre erhitzt und Wasserstoff darüber geleitet. Ersteres geht zunächst in schwarzes Oxyduloxyd Fe^3O^4 über und von 370° bis 400° an allmählich in Metall. Bei mässiger Glühhitze reducirt, wird das Eisen pyrophorisch, d. h. es zeigt grosse Neigung, an der Luft sofort zu Oxyd zu verbrennen. Dieses ist nicht mehr der Fall, wenn man die Temperatur über 435° steigert und das Eisen im Wasserstoffstrome erkalten lässt. Bei allzu starker Hitze nimmt es jedoch eine zu bedeutende Dichtigkeit an.

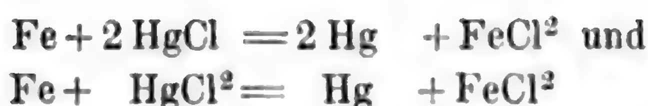
Das Ferrooxalat gibt beim Erhitzen im Wasserstoff Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser ab, doch hält das Metall einige wenige Procente Kohlenstoff zurück.

Eigenschaften. Das oxydfreie und in geringem Grade kohlenstoffhaltige Eisen ist ein graues, mattes Pulver von den allgemeinen Eigenschaften des gepulverten Eisens. An der Luft erhitzt, verglimmt es noch leichter zu Oxyduloxyd.

Ein beträchtlicher Gehalt an letzterem verändert die Farbe des Präparates mehr in schwarz.

Prüfung. Von dem reducirten Eisen muss zunächst verlangt werden, dass es sich in erwärmter, verdünnter Salzsäure ohne erheblichen Rückstand unter Entwickelung reinen Wasserstoffes auflöse, welcher weder auf Silberlösung, noch auf Bleiessig wirke, womit man Papierstreifen betupft. Höchstens dürfen diese Reagenspapiere nach einer Viertelstunde beginnen, sich leicht bräunlich oder gelblich zu färben. Das vermittelst verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure entwickelte Gas lässt man durch eine glühende Glasröhre strömen, um bei Anwesenheit von Arsen einen Arsenspiegel zu erhalten. Führt man das Gas durch zehnfach verdünnten Bleiessig, so scheidet sich schwarzes Schwefelblei ab, wenn das Eisen schwefelhaltig war; in einer Auflösung von Silbernitrat (17 im Liter) wird durch das entschwefelte Gas ein schwarzer Niederschlag hervorgerufen, sofern dasselbe Phosphorwasserstoffgas mit sich führt. Das Filtrat enthält Silberarsenit, wenn Arsen im Eisen vorhanden war; jenes Salz fällt als gelber Niederschlag nieder, sobald das Filtrat vermittelst verdünnten Ammoniaks genau neutralisirt wird.

Die quantitative Bestimmung des Gehaltes an metallischem Eisen gründet sich auf die Fähigkeit des letzteren, dem Quecksilberchlorid das Chlor zu entziehen und damit Ferrochlorid (Eisenchlorür) zu bilden: $Fe + 2\,HgCl^2 = \underset{\text{Calomel.}}{2\,HgCl} + FeCl^2$

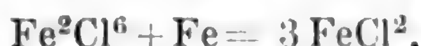


$$Fe + 2\,HgCl = 2\,Hg + FeCl^2 \text{ und}$$
$$Fe + HgCl^2 = Hg + FeCl^2$$

Man kocht das reducirte Eisen unter Luftabschluss mit der Quecksilberchloridlösung und titrirt das Eisen in saurer Lösung vermittelst Kaliumpermanganat: $10\,FeCl^2 + 2\,MnO^4K + 8\,SO^4H^2$

$$= 8\,OH^2 + 2\,KCl + 2\,SO^4Mn + 2(SO^4)^3Fe^2 + 3\,\underset{\text{Ferrichlorid.}}{Fe^2Cl^6}$$

Es gibt nicht leicht reducirtes Eisen mit mehr als 90 pC Metall. Der Rest besteht meistens aus Eisenoxyd und Eisenoxydul; beide letztere bleiben grösstenteils zurück, wenn man das Präparat mit Ferrichlorid (Eisenchloridflüssigkeit) digerirt. sofern dieses Ferrihydroxyd enthält (siehe § 153). Alsdann wird hauptsächlich nur das metallische Eisen anfgelöst:



$$Fe^2Cl^6 + Fe = 3\,FeCl^2.$$

Von einer Eisenchloridlösung ohne Hydroxydgehalt wird hingegen auch Eisenoxyd mit Leichtigkeit aufgenommen.

Geschichte. MIQUELARD und QUÉVENNE in Paris führten 1840 das reducirte Eisen ein.

III. Wasser.

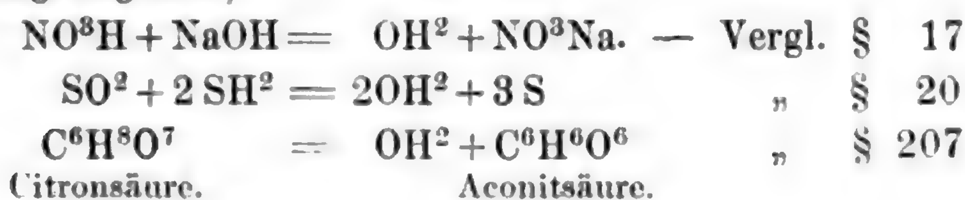
§ 15.

Vorkommen. In fester Form als Eis und Schnee; ferner als Krystallwasser in künstlich dargestellten Verbindungen, wie auch in Mineralien. Der Ammoniumalaun enthält 47, die Soda und das officinelle Natriumphosphat über 60, der Gyps 20.9 pC Wasser. Viele krystallisirte und auch amorphe Silicate, z. B. die Zeolithe, der Meerschaum, Serpentin, manche Thone, enthalten 10 bis 20 pC chemisch gebundenes Wasser; noch

wasserreicher sind die Allophane, $SiO^5Al^2 + 5\,OH^2$, in denen bis über 35 pC Wasser vorkommt.

Flüssiges Wasser nimmt aus dem Erdboden und der Atmosphäre feste und gasförmige Bestandteile derselben auf; ebenso sind in dem Wasser der Organismen, das zu ihrem Bestehen nötig ist, einzelne Bestandteile derselben aufgelöst. Dampfförmiges Wasser ist in der Luft vorhanden und wird von vielen flüssigen und festen Körpern begierig angezogen und verdichtet.

Bildung. Die Vereinigung von 2 Volumen Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff erfolgt durch höhere Temperatur, durch Electricität, auch durch Platinschwamm. Chemische Reactionen der allerverschiedensten Art sind sehr gewöhnlich von Wasserbildung begleitet, z. B.:



$NO^3H + NaOH = OH^2 + NO^3Na$. — Vergl. § 17

$SO^2 + 2\,SH^2 = 2OH^2 + 3\,S$ „ § 20

$C^6H^8O^7 = OH^2 + C^6H^6O^6$ „ § 207

Citronsäure. Aconitsäure.

Zusammensetzung.

O	16	88.89	1 Vol. O	= 1.1060
2H	2	11.11	2 „ H = 2 × 0.6928	= 0.1385 (Luft = 1)
OH^2	18	100.00	2 Vol. Wasserdampf	= 1.2445
			1 „ „	= 0.6223
		oder	1 „ „	= 8.98 (H = 1).

Eigenschaften. Das Gewicht eines Cubik-Centimeters Wasser bei der Temperatur von 4°, wo es die grösste Dichtigkeit besitzt, ist 1 g; auf Wasser als Einheit werden die Gewichte gleicher Raumteile aller übrigen festen und flüssigen Körper bezogen und als specifische Gewichte oder Volumgewichte bezeichnet. Für das Eis beträgt dasselbe 0.9176 bei 0°, indem gefrierendes Wasser sich mit unwiderstehlicher Gewalt ausdehnt.

Unter dem Luftdrucke von 760 mm siedet das Wasser bei 100°; das Volum des Dampfes beträgt 1696, wenn dasjenige des flüssigen Wassers, welches die 1696 Volumina

Dampf geliefert hat, bei 99° gleich 1 gesetzt wird. 1 Liter Wasserdampf wiegt 0.8064 g bei 0° und 760 mm Luftdruck.

In Schichten von mindestens einigen Metern Mächtigkeit bietet das Wasser eine bläuliche Färbung dar; in Glasröhren, welche bis zur Länge von ungefähr 8 Meter verbunden und mit schwarzem Papier umwickelt sind, zeigt sich die Wassersäule entschieden blau, bei sehr geringem Gehalte an Calciumcarbonat grünlich. Destillirtes Wasser, welches grün erscheint, wird durch Zusatz einer Spur Quecksilberchlorid rein blau. Die Formen des Eises und des Schnees gehören dem hexagonalen Krystallsystem an.

Das Wasser vermag eine grosse Anzahl fester und gasförmiger Stoffe aufzulösen und sich mit vielen Flüssigkeiten klar zu mischen. Bei 15° und 760 mm Druck nehmen 1000 Raumteile Wasser aus der Luft 17.95 Raumteile auf. Diese letztern bestehen in Procenten dem Gewichte nach aus 34 Teilen Sauerstoff und 66 Teilen Stickstoff, während die atmosphärische Luft 23 Gewichtsteile Sauerstoff auf 77 Teile Stickstoff (in Raumteilen: 20.72 Sauerstoff, 79.28 Stickstoff) enthält.

Bei manchen chemischen Arbeiten, bis zu einem gewissen Grade sogar zum Genusse, kann ein Wasser von geringerer Reinheit dienen. Es lässt sich verbessern, indem man es durch abwechselnde Schichten von Kohle und Sand filtrirt. Je nach dem Grade der Verunreinigung und der Leistung derartiger Filtrirvorrichtungen werden letztere mehr oder weniger häufig der Erneuerung bedürftig sein.

Bei der Beurteilung des *Trinkwassers* kommen vorzüglich folgende Puncte in Betracht: 1) es muss klar sein und klar bleiben, weder Geruch noch Farbe zeigen; 2) die Temperatur darf sich nicht allzu sehr von 4° bis 6° im Mittel entfernen; 3) der Geschmack des Wassers hängt hauptsächlich ab von der darin aufgelösten Kohlensäure; fehlt es daran, so mundet das Wasser nicht. Auch der aus der Luft aufgenommene Sauerstoff ist nicht ohne Einfluss; derselbe kann namentlich

bei Gegenwart organischer Substanzen unter das oben erwähnte richtige Mass sinken.

Als Grenzwerte, welche sich aus vollständiger Analyse des Wassers ergeben, mögen die folgenden gelten: 100 000 Teile Wasser dürfen nicht mehr als 1 Teil Kaliumpermanganat MnO^4K zu entfärben imstande sein. Man löst 0.33 g des letztern in 1 Liter Wasser auf, gibt 3 ccm der Flüssigkeit (Chamäleonlösung) zu 100 ccm des zu prüfenden Wassers und erwärmt es nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure 10 Minuten lang auf 99°, indem man nötigenfalls weiter Permanganatlösung zutröpfelt, bis sie nicht ferner entfärbt wird. Zu gleicher Zeit prüft man unter genau gleichen Umständen, wieviel Permanganat von reinem Wasser beansprucht wird und bringt diese kleine Menge in Abzug. Die Entfärbung beruht auf der Gegenwart organischer Stoffe, welche in Quellwasser oder in Flüssen immer vorhanden, aber erst zu beanstanden sind, wenn ihre Menge ansehnlicher ist, als jenem Verhältnisse entspricht.

Chloride und Sulfate fehlen in Gewässern und Quellen ebenfalls sehr selten; 2 bis 3 Teile Chlor, 12 Teile Schwefelsäure, SO^4H^2, sind Maxima, welche für 100 000 Teile Trinkwasser ohne Nachteil nicht überschritten werden dürfen. An Nitraten ist höchstens soviel zulässig, dass auf jene Wassermenge nicht mehr als 1 Teil Salpetersäure NO^3H kommt; von Nitriten oder Ammoniak dürfen nur Spuren vorhanden sein. Wichtige Aufschlüsse bei der Beurteilung des Trinkwassers gewährt auch die microscopische Untersuchung des bei freiwilliger Verdunstung des Wassers bleibenden Rückstandes.

Beim Eindampfen sollen 100 000 Teile Trinkwasser nicht viel über 50 Teile bei 100° getrockneten Rückstandes hinterlassen. Nur wenig über 100° erhitzt kann derselbe schon erhebliche Veränderungen erleiden, z. B. durch Einwirkung des Calciumcarbonates auf Magnesiumsalze:

$$2\,SO^4Mg + 2\,CO^3Ca = (CO^3Mg + MgO) + 2\,SO^4Ca + CO^2$$

Beim Glühen darf der Verdampfungsrückstand nicht verkohlen, nicht Ammoniak und nicht saure Dämpfe ausgeben. In dem-

selben finden sich hauptsächlich Salze des Calciums und Magnesiums. Um diese schon im Wasser selbst rasch abzuschätzen, benutzt man ihr Verhalten zu Fettsäuren. Tropft man zu dem Wasser z. B. stearinsaures oder palmitinsaures Kalium, d. h. Kaliseife, in verdünntem Weingeist gelöst, so fallen Kalkseife oder Magnesiaseife als unlösliche Niederschläge heraus. Schüttelt man dabei um, so schäumt die Flüssigkeit, sobald ein geringer Überschuss von Seifenlösung zugegeben worden war. Die Seifenlösung wird zuvor so titrirt, dass die davon bis zum Eintritte des Schäumens erforderliche Menge die Quantität der im Wasser gelösten Calciumsalze (und Magnesiumsalze) angibt. Man bezieht die Wirkung der Seifenlösung in Deutschland auf Calciumoxyd Ca O, indem man als *Härtegrade* die Einheiten von Ca O bezeichnet, welche sich für 100 000 Teile Wasser ergeben. Bestimmt man die „Härte" des Wassers bei 15°, so sind auch die Carbonate inbegriffen, welche durch Kohlensäure in Lösung gehalten werden; man erhält also die „Gesamthärte". Wird das Wasser durch Kochen von Kohlensäure befreit, so fallen die Carbonate des Calciums und Magnesiums nieder und durch die nachher vorgenommene Härtebestimmung („der permanenten Härte") erfährt man den Gehalt des Wassers an den übrigen Salzen der Erdmetalle.

Im Trinkwasser dürfen Magnesiumsalze nicht in erheblicher Menge vorkommen; in diesem Falle mag, allerdings ungenau genug, die Gesamtheit des Niederschlages bei der Härtebestimmung als Calciumsalz berechnet werden. Trinkwasser, welches als permanente Härte mehr als 20 (deutsche) Grade zeigt, ist verwerflich und auch für viele technische Verwendungen „zu hart".

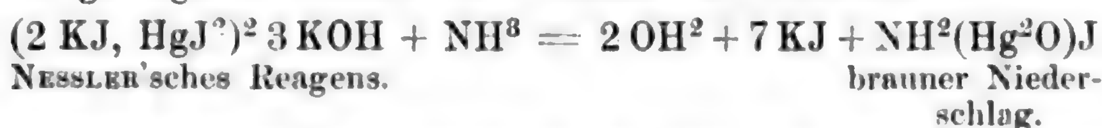
Ein geringerer Gehalt besonders an Calciumcarbonat, welches durch Kohlensäure in Lösung gehalten wird, trägt mindestens durch letztere zum Wohlgeschmacke des Wassers bei und verhindert auch dasselbe, beim Durchfliessen von Bleiröhren dieses Metall aufzulösen. Reines lufthaltiges Wasser greift das Blei merklich an.

Destillirtes Wasser.

Bei der Receptur und zu analytischen Zwecken kann nur reines Wasser dienen, welches durch Destillation von festen Stoffen befreit worden ist. Bei Anwesenheit organischer Substanzen könnten möglicherweise flüchtige Zersetzungsproducte mit übergehen; es empfiehlt sich daher, auf 10 000 Teile Wasser zuvor 1 Teil Kaliumpermanganat, MnO^4K, in schwach alkalischer Lösung zuzusetzen, um organische Körper zu zerstören. In den ersten Anteilen des destillirten Wassers sind hauptsächlich Kohlensäure und Ammoniak enthalten, daher erst die folgenden Anteile des Destillates aufgesammelt werden. Das Ammoniak lässt sich von vornherein durch Zusatz von Alaun ausschliessen, indem es unter Fällung von Thonerde als Sulfat gebunden wird:

$$\underset{\text{Alaun}}{2\,(SO^4)^2KAl} + 6NH^3 + 6OH^2 = \underset{\text{Kaliumsulfat.}}{SO^4K^2} + 3SO^4(NH^4)^2 + \underset{\text{Thonerdehydrat.}}{2Al(OH)^3}$$

Auf freies Ammoniak lässt sich das Wasser vermittelst Sublimatlösung prüfen, in welcher durch ersteres weisser Präcipitat, $NHgH^2Cl$ (§ 126), gefällt wird, selbst wenn in 200 000 Teilen Wasser nur erst 1 Teil Ammoniak vorhanden ist. Das Nessler'sche Reagens gibt eine braune Trübung bei noch geringerem Gehalte des Wassers an Ammoniak:



$$\underset{\text{Nessler'sches Reagens.}}{(2\,KJ,\ HgJ^2)^2\,3\,KOH} + NH^3 = 2\,OH^2 + 7\,KJ + \underset{\text{brauner Niederschlag.}}{NH^2(Hg^2O)J}$$

Um das genannte Reagens zu erhalten, gibt man 50 Gramm Jodkalium in 50 ccm heissen Wassers und setzt solange bei Siedehitze Sublimatlösung (25 g $HgCl^2$ in 100 ccm Wasser) zu, als das hierbei entstehende Quecksilberjodid sich eben noch wieder auflösen lässt. Hierauf fügt man Ätzlauge (150 g festes Kaliumhydroxyd in 150 ccm Wasser) zu und verdünnt, unter weiterem Zusatze von 5 ccm der heissen Sublimatlösung, auf 1 Liter. Die nach der Abkühlung klar abgegossene Flüssigkeit ist das Reagens.

Gebundenes Ammoniak wird erst durch Destillation des

Wassers unter Zusatz von Kali oder Natron frei gemacht, um es durch die erwähnten Reactionen zu erkennen.

Aufbewahrung. Sobald Luft und Licht Zutritt haben, entwickeln sich selbst im reinsten Wasser allmählich microscopische grüne Algen, welche die geringen Mengen Mineralsubstanz, deren sie bedürfen, den Glaswänden entnehmen. Das destillirte Wasser muss in sorgfältig verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden.

Geschichte. Durch CAVENDISH war 1766 die Eigentümlichkeit des Wasserstoffes erkannt worden; dass bei dessen Verbrennung Wasser entstehe, bemerkten CAVENDISH und PRIESTLEY 1781, WATT 1783. LAVOISIER erläuterte 1783 den Vorgang im Sinne des antiphlogistischen Systems und fand das Wasser dem Gewichte nach zusammengesetzt aus 13.1 Wasserstoff und 86.9 Sauerstoff. Die Volumverhältnisse bei der Bildung des Wassers wurden 1805 durch gemeinschaftliche Untersuchung von HUMBOLDT und GAY-LUSSAC festgestellt.

IV. Anorganische Basen und Superoxyde.

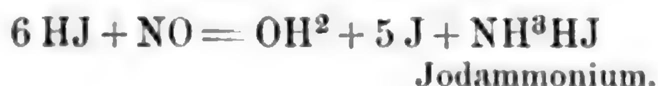
---

§ 16. Ammoniak. — Liquor ammonii caustici.

Vorkommen. Ammoniak ist in Form von Hydrochlorid (Salmiak), Carbonat, Nitrit und Nitrat in der organischen und anorganischen Natur verbreitet, z. B. in vulcanischen Dämpfen, in sehr geringer Menge in der Luft, in der Ackererde, in Säften von Pflanzen und Tieren.

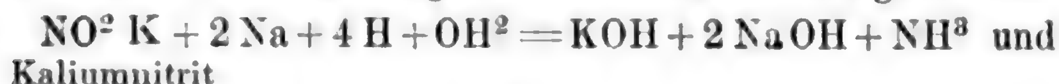
Bildung. Durch electrische Wirkung kann Stickstoff mit Wasserstoff zu Ammoniak verbunden werden und bei Gegenwart von Chlorwasserstoff bildet sich Salmiak. Wasserstoff

vermag die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung in Ammoniak umzuwandeln, der Wasserstoff kann sogar in diese Reaction eintreten, wenn er nicht in freiem Zustande vorhanden ist:



$$6\,HJ + NO = OH^2 + 5\,J + \underset{\text{Jodammonium.}}{NH^3HJ}$$

Der Stickstoff der Nitrite und Nitrate wird bei Gegenwart von Kali oder Natron durch Aluminium, Zink und Eisenfeile oder durch Natriumamalgam in Ammoniak übergeführt:



$$\underset{\text{Kaliumnitrit}}{NO^2K} + 2\,Na + 4\,H + OH^2 = KOH + 2\,NaOH + NH^3 \text{ und}$$

$$\underset{\text{Kaliumnitrat.}}{NO^3K} + 2\,Na + 6\,H = KOH + 2\,NaOH + NH^3.$$

Stickstoffhaltige organische Verbindungen (doch mit Ausnahme der Nitrokörper, worin der Stickstoff in Form der Gruppe NO^2 vorkommt) entwickeln beim Glühen mit einem Gemenge von Natriumhydroxyd und Calciumhydroxyd (Natronkalk) eine dem ganzen Stickstoffgehalte entsprechende Quantität Ammoniak. Lässt man es hierbei an Alkali fehlen oder glüht man zu wenig, so bleibt Cyanmetall zurück.

Ebenso wird auch der Stickstoff organischer Verbindungen in Ammoniak übergeführt, wenn man diese mit Schwefelsäure (1.84 spec. Gew.) anhaltend erhitzt und schliesslich Kaliumpermanganat (§ 103) zugibt. Das nunmehr in der Flüssigkeit vorhandene Ammoniumsulfat wird mit Natriumhydroxyd der Destillation unterworfen. Das Ammoniak kann vermittelst der volumetrischen Analyse genau bestimmt werden.

Auch bei dem Zerfalle stickstoffhaltiger Substanzen durch Fäulnis organischer Stoffe tritt Ammoniak auf.

Darstellung des wasserfreien Ammoniaks. Trockenes, nicht geschmolzenes Chlorsilber nimmt bis 17 pC Ammoniak auf, indem sich die auf nassem Wege in Krystallen darstellbare, wahrscheinlich der Formel $(AgCl)^2\ 3\,NH^3$ entsprechende Verbindung bildet. In einer gebogenen, geschlossenen Röhre entwickelt sich aus derselben bei 112° das Ammoniak und ver-

dichtet sich in dem gut abgekühlten andern Schenkel zu einer sehr stark lichtbrechenden, schon bei — 38° siedenden Flüssigkeit von 0,628 spec. Gew. bei 0°, wobei die Dampfspannung 3,18 Meter Quecksilber, mehr als 4 Atmosphären, gleich kommt. In einer Mischung von Äther und fester Kohlensäure, im luftverdünnten Raume, erstarrt das Ammoniak krystallinisch. Man kann auch dem Ammoniakgase durch festes Kali die letzten Reste von Wasserdampf entziehen und es in einer trockenen, auf — 40° abgekühlten Röhre verdichten.

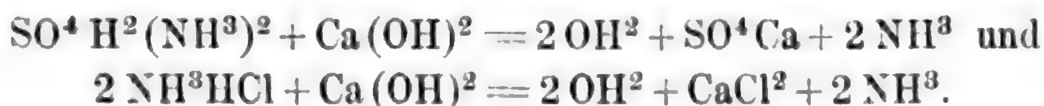
Zusammensetzung.	N 14	82.4	1 Vol.	N	0.97 046
	3H 3	17.6	3 „	H	0.20 775
	NH^3 17	100.0	2 Vol.	NH^3	1.17 821
			1 „	„	0.58 910

Eigenschaften. Bei 0° stellt das Ammoniak ein farbloses, stechend riechendes, alkalisches Gas vor; ein Liter wiegt bei 0° und 760 Millimeter Druck ¾ g. Auch in trockenem Zustande wirkt das Ammoniak alkalisch auf die Pflanzenfarben, bis es abdunstet.

Von Eis wird das Gas unter Schmelzung und Temperatur-Erniedrigung verschluckt; 1 Vol. Wasser von 0° nimmt bei 760 mm Luftdruck unter beträchtlicher Erwärmung und Ausdehnung 1050 Volumina Ammoniak auf. 1050 Liter des letztern wiegen ungefähr 770 g, welche daher bei 0° in 1000 g Wasser gelöst sein können. Bei etwa — 40° erstarrt diese Flüssigkeit zu Krystallen von schwachem Ammoniakgeruche. Mit der Erhöhung der Temperatur nimmt die Menge des vom Wasser absorbirten Ammoniaks rasch ab; bei 21° und 760 mm Luftdruck vermag das Wasser noch die Hälfte seines Gewichtes Ammoniak zurückzuhalten. Es ist nicht leicht, durch Kochen die letzten Spuren von Ammoniak aus dem Wasser auszutreiben.

Auch von absolutem Alcohol wird das Ammoniak reichlich aufgenommen und kühl gehaltener Weingeist von 0.880 spec. Gew. bei 15°, durch welchen man Ammoniakgas leitet, hält leicht 10 pC und mehr zurück. Weingeistige Ammoniaklösungen waren in früheren Zeiten officinell.

Darstellung des wässerigen Ammoniaks. Officinell ist eine Auflösung von 0.960 spec. Gew. bei 15°, enthaltend 10 Teile NH^3 in 100 Teilen. Man gewinnt sie durch Zersetzung von Ammoniumsulfat oder Chlorid, vermittelst Calciumhydroxyd:



$$SO^4H^2(NH^3)^2 + Ca(OH)^2 = 2\,OH^2 + SO^4Ca + 2\,NH^3 \text{ und}$$
$$2\,NH^3HCl + Ca(OH)^2 = 2\,OH^2 + CaCl^2 + 2\,NH^3.$$

Um eine möglichst vollständige Zersetzung zu erreichen, muss ein Überschuss von Kalk angewendet werden; derselbe bildet mit dem Gypse sowohl als mit dem Chlorcalcium harte Krusten, die nach Beendigung der Destillation nicht ganz leicht aus der Retorte heraus gebracht werden können, doch hat sich ein Gemenge von Salmiak und Sulfat in dieser Hinsicht für die Darstellung in beschränkterem Masstabe vorteilhaft erwiesen. Man mischt z. B. 2 Teile Ammoniumsulfat, 3 Teile Salmiak, 5 Teile Ätzkalk, der mit 2 Teilen Wasser gelöscht war, nach dem Erkalten des letztern in einem gusseisernen Kessel, giesst 4 Teile Wasser zu, schliesst den Apparat und erwärmt langsam. Das Ammoniak wird zuerst vermittelst eines Bleirohres durch eine Waschflasche, dann in eine Vorlage mit 10 Teilen Wasser geführt, welche man kalt erhält und deren Inhalt man schliesslich auf das spec. Gew. 0.960 bringt.

In der Grossindustrie wird das Sulfat allein zur Ammoniakdarstellung verwendet. Indem man weniger Wasser vorschlägt, erhält man einen „Salmiakgeist“, der seines höhern Gehaltes (bis 35 Gewichtsprocente, spec. Gew. 0.886) wegen transportfähiger ist.

Das aus den Steinkohlen erhaltene Gaswasser wird aber nicht nur zu Salmiak (§ 55) und Sulfat, sondern zum Teil auch sofort zu Ammoniak verarbeitet. Man setzt dieses aus den im Gaswasser vorkommenden Ammoniakverbindungen (Carbonat, Sulfid, Thiosulfat, Sulfocyanat) durch Zusatz von Kalk in Freiheit und führt das Destillat durch abgekühlte und mit Holzkohle beschickte Röhrensysteme, um den grössten Teil des Wassers zu verdichten und andere Begleiter des Ammoniaks zurückzuhalten. Um in dieser Art ein reines Präparat zu er-

halten, sind auch sehr vollkommene Vorrichtungen zum Waschen des Ammoniakgases erforderlich.

Prüfung. Da zu manchen industriellen Zwecken eine weniger reine Ammoniakflüssigkeit genügt, so entspricht nur der geringste Teil der gewöhnlichen Ware den Anforderungen der Pharmacie. Diese muss verlangen, dass die Flüssigkeit farblos sei; 30 Teile des zehnprocentigen Ammoniaks lösen 11.1176 Teile Oxalsäure $C^2H^2O^4 + 2\,OH^2$ ohne Aufbrausen zu einer neutralen, farblosen und geruchlosen, klaren Flüssigkeit, welche weder durch Schwefelammonium, noch auch durch Schwefelwasserstoff nach dem Ansäuern und längerem Stehen verändert wird. Mit verdünnter Salpetersäure neutralisirtes Ammoniak darf auch durch Silbernitrat oder Baryumnitrat nicht getrübt werden und muss beim Eintrocknen ein farbloses, in der Hitze flüchtiges Salz geben. Kaliumpermanganat (1 in 1000 Wasser) darf durch das Ammoniak nicht entfärbt werden; man stellt zugleich einen Versuch mit destillirtem Wasser an. Durch empyreumatische Stoffe würde alsbald eine Entfärbung des Permanganates herbeigeführt werden. Das Ammoniak mischt sich klar mit dem vierfachen Volumen Kalkwasser, sofern ersteres frei von Kohlensäure ist.

In einer Glasschale der langsamen Verdunstung überlassen, darf das Ammoniak keinen Rückstand liefern.

Die Gehaltsbestimmung des Ammoniaks wird mit Hülfe von Normalsäure ausgeführt; 23.5 ccm Salzsäure sättigen 4 g Ammoniakflüssigkeit. Als Indicator kann Phenolphtaleïn nicht dienen, weil die Ammoniumsalze sich dem letztern gegenüber so verhalten, als wäre ihre Säure in freiem Zustande vorhanden.

Ist die Ammoniakflüssigkeit durch die Prüfung als rein erkannt, so gibt das specifische Gewicht ihren Gehalt an.

Geschichte. Durch die Alchemisten des XII. Jahrhunderts wurde schon die Entwickelung ammoniakalischer Dämpfe beim Zusammenbringen von Salmiak und Kaliumcarbonatlösung („Oleum tartari“ — zerflossene Pottasche) wahrgenommen und

RAIMUND LULLUS, einer der Hauptvertreter jener Richtung, bemerkte, dass das so erhaltene Ammoniumcarbonat in Weingeist unlöslich ist. Im Gegensatze dazu fand BOYLE 1684, dass man jenes sogenannte flüchtige Laugensalz auch so (d. h. als caustisches Ammoniak) darstellen könne, dass es den Weingeist nicht „coagulire“. KUNKEL unterschied 1716 letzteres bestimmt durch dessen Eigenschaft, mit Salzsäuredampf Nebel zu erzeugen; PRIESTLEY stellte 1774 Ammoniak aus Salmiak vermittelst Kalk dar und fing es über Quecksilber auf. Den Namen Ammoniak (siehe bei Chlorammonium) führte BERGMAN 1782 ein. BERTHOLLET fand 1785 das Ammoniak zusammengesetzt aus 72.5 Volumen Wasserstoff und 27.5 Stickstoff (richtige Zahlen: 75 und 25). Die Verbindungen der Gruppe NH^4 werden seit 1824 nach dem Vorgange von BERZELIUS mit denjenigen der Metalle zusammengestellt.

§ 17. Natriumhydroxyd.

Darstellung. Solange die Soda nach dem Verfahren von LEBLANC dargestellt wurde (§ 78), war festes und flüssiges Ätznatron ein wichtiges Nebenproduct. Jetzt wird festes Natron meistens durch Eindampfen der in anderer Weise gewonnenen Lauge und Schmelzung des Rückstandes erhalten.

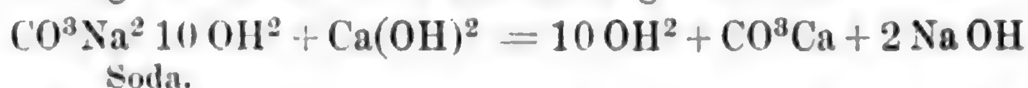
Aus Kryolith (siehe bei Alaun) wird ebenfalls Ätznatron dargestellt und endlich lässt sich dieses, seitdem Natrium in den Handel gebracht wird, in grösster Reinheit aus letzterem gewinnen. Man bringt nach und nach kleine Stückchen des Metalles in einer gut abzukühlenden Silberschale vorsichtig mit wenig kohlensäurefreiem Wasser zusammen, dampft ein und glüht das Natron.

Zusammensetzung des geschmolzenen Natrons:

Na	23	57.5	oder	2 Na	46	77.5
O	16	40.0		O	16	
H	1	2.5		OH^2	18	22.5
NaOH	40	100.0		2 NaOH	80	100.0

Eigenschaften. Das Natriumhydroxyd ist eine äusserst zerfliessliche, faserige Masse von 2.1 spec. Gewicht, unter Rotglühhitze schmelzend und in höherer Temperatur weniger leicht verdampfend, als das Kaliumhydroxyd. In der Weissglut zerfällt der Dampf in Natrium, Wasserstoff und Sauerstoff. Das Natriumhydroxyd löst sich unter Erhitzung in Wasser und liefert bei —8° aus einer mindestens 1/3 desselben enthaltenden Auflösung grosse, monokline Krystalle $(NaOH)^2 7 OH^2$, welche mit Wasser übergossen eine Temperaturerniedrigung darbieten.

Darstellung der officinellen Natronlauge. Sie wird durch Zersetzung des Carbonates mit Kalk gewonnen:



$$\underset{\text{Soda.}}{CO^3Na^2\,10\,OH^2} + Ca(OH)^2 = 10\,OH^2 + CO^3Ca + 2\,NaOH$$

Das Moleculargewicht der Soda ist 286, das des Ätzkalkes 56; man erleichtert die Zersetzung, indem man ungefähr 1 Teil des letztern auf 4 Teile Soda anwendet. Diese wird mit 16 Teilen Wasser zum Sieden erhitzt, der Kalk mit 4 Teilen Wasser gelöscht und allmählich eingerührt, indem man das Kochen fortsetzt, bis eine Probe der klar abgeschöpften Lauge auf Zusatz eines Überschusses von Salzsäure kein Aufbrausen mehr zeigt. Durch längeres Verweilen in der siedenden Flüssigkeit wird das Calciumcarbonat dichter und krystallinisch, so dass es sich während des Erkaltens gut absetzt und die Lauge sich grösstenteils klar abgiessen oder mit dem Heber abziehen lässt. Den Absatz kocht man nochmals mit Wasser auf und fügt die Flüssigkeit der zuerst weggenommenen bei.

Nachdem bei einigem Stehen in verschlossenen Flaschen völlige Klärung erfolgt ist, dampft man die Lauge in einem blanken eisernen Kessel oder besser in einer Silberschale so weit ein, dass sie auf 15° erkältet das spec. Gen. 1.160 zeigt, entsprechend einem Gehalte von 15 Teilen NaOH in 100 Teilen Lauge. Sie muss wegen ihrer sehr starken Neigung, Kohlensäure anzuziehen, luftdicht aufgehoben werden, was vermittelst mit schwächerer Lauge ausgekochter Kautschukstöpsel oder auch mit Paraffin getränkter Korke zu erreichen ist; die Glasstöpsel werden durch die Lauge festgekittet. Doch wider-

stehen auch erstere bei häufiger Benetzung der Lauge nicht und veranlassen eine braune Färbung derselben.

Die obige Darstellungsweise der Ätzlauge gründet sich darauf, dass das Natriumcarbonat in genügend verdünnter Lösung durch Kalkwasser zersetzt wird, was schon in der Kälte erfolgt. Concentrirte Auflösung von kohlensaurem Natrium hingegen wird durch Kalk nicht zerlegt, auch wird Calciumhydroxyd von einer solchen Auflösung und von Ätzlauge nicht aufgenommen. Liesse man die Ätzlauge in Berührung mit dem Calciumcarbonat stark eindampfen, so würde umgekehrt die erstere sich wieder der Kohlensäure bemächtigen.

Prüfung. Die zu analytischen Zwecken bestimmte Lauge muss farblos sein und sich frei erweisen von Kohlensäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Kieselsäure, Kalium, Thonerde und Schwermetallen. Ätznatron, welches nach dem Leblanc'schen Verfahren der Sodagewinnung dargestellt wird, pflegt Schwefel auch in Form von Sulfid und Thiosulfat zu enthalten; dieses ist heute kaum mehr der Fall, wo schwefelfreie Soda, nach dem Ammoniak-Processe fabricirt, zur Verfügung steht.

Im pharmaceutischen Laboratorium dient die Natronlauge besonders zur Darstellung der medicinischen Seife, wo sehr geringe Mengen derartiger Verunreinigungen ohne Nachteil sind. Das Glas wird mit der Zeit unvermeidlich von der Lauge angegriffen und verunreinigt diese mit seinen Bestandteilen.

Um auf *Arsen* zu prüfen, bringt man einige Stückchen blanken Eisendraht und etwas Zinkfeile in die concentrirte Natronlauge. Beim Erwärmen entwickelt sich ausser Wasserstoff auch Arsenwasserstoff, was man zur Anschauung bringt, wie bei Salzsäure § 36 erwähnt ist. Die Reinheit des Zinks und Eisens ist vorher durch einen Gegenversuch festzustellen.

Noch wirksamer als diese beiden Metalle ist Natriumamalgam, dargestellt durch Vereinigung von 1 Teil Natrium mit 80 Teilen Quecksilber unter Paraffin, welches man auf 90° erwärmt. Man bedarf jeweilen nur einiger Milligramm Amalgam.

Wenn die Natronlauge rein ist, so ergibt sich ihr Gehalt aus dem specifischen Gewichte, sowie durch volumetrische

Analyse. Jedes ccm Normaloxalsäure (63 g im Liter) zeigt 0.040 g NaOH an; 2.666 ccm der Lauge von 15 pC Gehalt an NaOH verbrauchen also zur Sättigung 10 ccm jener Säure.

Kohlensäure, welche die Natronlauge angezogen haben kann, gibt sich zu erkennen, wenn man die letztere z. B. mit Salzsäure sättigt. Um der Wirklichkeit Rechnung zu tragen, kann bestimmt werden, dass die Lauge bei der Übersättigung mit Säure nicht brause, nachdem man vermittelst einer gewissen Menge Calciumhydroxyd die geringe, nicht zu tadelnde Menge Kohlensäure weggenommen hat. Würde man z. B. 1 Liter Lauge mit 4 Liter Kalkwasser (§ 20, S. 73) kochen, so vermögen die in dem letzteren enthaltenen 5 g Calciumoxyd sich 3.9 g Kohlensäure (CO^2) anzueignen. Zeigt sich alsdann das Filtrat noch kohlensäurehaltig, so waren in der Lauge mehr als 0.39 pC Kohlendioxyd verhanden gewesen. (Ferner zu vergl. Prüfung der Kalilauge § 18.)

Geschichte. Die practische Bekanntschaft mit dieser Lauge geht so weit zurück, wie die Darstellung von Seife (vergl. diese, sowie Natriumcarbonat, Kaliumhydroxyd und Kaliumcarbonat). Scheele erhielt 1774 Ätzlauge, indem er Kochsalzlösung vermittelst Bleioxyd zerlegte.

§ 18. Kaliumhydroxyd. — Kali causticum fusum.

Darstellung. Aus Kaliumcarbonat in derselben Weise, wie die Natronlauge aus Soda. 1 Mol. wasserfreier Pottasche $CO^3K^2 = 138$ verlangt zur Zerlegung 1 Mol. $CaO = 56$; man verwendet am besten 3 Teile Pottasche in 36 Teilen Wasser gelöst und 2 Teile Kalk, den man mit 8 Teilen Wasser löscht.

Wo die Barytindustrie entwickelt ist, kann man aus Kaliumsulfat durch die erforderliche Menge Ätzbaryt caustisches Kali darstellen.

Zusammensetzung des geschmolzenen Kaliumhydroxyds

K	39	69.64		2K	78	83.9
H	1	1.79	oder	O	16	
O	16	28.57		OH^2	18	16.1
KOH	56	100.00		2KOH	112	100.0

Eigenschaften. Das Kaliumhydroxyd sieht dem Natriumhydroxyd gleich und verdampft in der Glühhitze leichter als dieses; aus concentrirter Lösung können rhombische (?) Octaëder von der Formel $KOH + 2\,OH^2$ erhalten werden.

Das spec. Gewicht des Kaliumhydroxyds beträgt 2 oder nur sehr wenig mehr; es scheint leichter zu sein, als das Natriumhydroxyd.

Wird die Lauge eingedampft, bis sie in ruhigen Fluss gerät, so kann sie in erwärmte Höllensteinformen gegossen werden und liefert beim Erkalten das officinelle *Kali causticum fusum* von der Zusammensetzung KOH. Anfangs kann die Concentration der Lauge in blanken eisernen Gefässen vorgenommen werden, zum Schmelzen jedoch eignet sich nur eine silberne Schale. Kupfer und Eisen oxydiren sich bei der hierzu erforderlichen Temperatur sehr rasch, alle Arten von Porzellan und Steingut werden angegriffen, auch Platin oxydirt sich unter dem Einflusse der schmelzenden Alkalien rasch und liefert in Wasser lösliche Platinoxydulverbindungen, wenn die Luft abgehalten wird, oder unlösliches Platinoxyd bei Luftzutritt.

Zum pharmaceutischen Gebrauche empfiehlt sich eine Lauge, welche man bis zum spec. Gewichte von 1.144 (bei 15°) abdampft; sie enthält dann nahezu 15 pC Hydroxyd KOH. Bei gleichem Procentgehalte an Hydroxyd sind die spec. Gewichte der Kalilaugen, wenigstens bis zu 50 pC, erheblich geringer, als diejenigen der Natronlaugen, wie folgende Übersicht zeigt:

Procentgehalt bei 15°	Spec. Gewichte der Auflösungen von KOH	NaOH
10	1.083	1.115
20	1.177	1.225
30	1.288	1.332
40	1.387	1.437
50	1.539	1.540
60	1.667	1.643

Prüfung. Ausser den bei der Prüfung der Natronlauge hervorgehobenen Verunreinigungen ist bei dem Ätzkali ein etwaiger Gehalt an *Ätznatron* zu berücksichtigen. Man

neutralisirt zu diesem Ende die Lauge genau mit Weinsäure, fügt noch eben soviel Weinsäure zu, als zur Neutralisation erforderlich war, und verdünnt die Flüssigkeit solange mit absolutem Alcohol, als noch eine Ausscheidung von Kaliumbitartrat erfolgt. Das Natron ist nun nebst freier Weinsäure in dem Filtrat enthalten und kann durch Titriren der letztern mit Normalnatronlauge bestimmt werden. Die zur Neutralisation erforderliche Menge Normalnatronlauge ist gleich dem Natrongehalte der untersuchten Lauge oder der Auflösung des festen Ätznatrons. Qualitativ wird das Natron erkannt, z. B. indem man jene vom Weinstein abfiltrirte Flüssigkeit eintrocknet, den Rückstand glüht, in wenig Wasser aufnimmt und mit Salpetersäure neutralisirt. Bei geeigneter Concentration erhält man rhomboëdrische Krystalle von Natriumnitrat. Die Spectralanalyse kann zur Nachweisung von Natron im Kali nicht benutzt werden, weil sie so äusserst empfindlich ist; sehr geringe Mengen Natron würden nur einem mit der alleräussersten Sorgfalt bereiteten Präparate fehlen und ein von Natron so absolut freies Kali kann für die Praxis nicht verlangt werden, sondern nur eine Lauge oder ein Ätzstein, worin doch nicht ein paar Procente Natron vorhanden sind.

Um sich über den Kohlensäuregehalt der Kalilauge oder Natronlauge Auskunft zu verschaffen, kann man auch von der Erwägung ausgehen, dass die Nessler'sche Ammoniakreaction (§ 15, S. 57) durch die Alkali-Bicarbonate verhindert wird, also eintreten muss, sobald man z. B. das Monokaliumcarbonat (Kalium bicarbonicum) CO^3HK in neutrales Carbonat umwandelt. Dieses kann durch Ätzkali geschehen:

$$\underset{56}{KOH} + \underset{100}{CO^3HK} = OH^2 + CO^3K^2$$

Bringt man 100 Teile des Bicarbonates mit 56 Teilen Ätzkali zusammen, so wird eine sehr verdünnte Salmiaklösung (0.30 g Salmiak in 1 Liter Wasser) auf gleichzeitigen Zusatz des Nessler'schen Reagens die Gelbfärbung zeigen. Diese bleibt aber aus, wenn das Ätzkali nicht rein war. Nach den Moleculargewichten sind auf 100 Teile KOH 1.786 erforderlich:

56 : 100 = 100 : x; x = 1.786. Enthielt das Ätzkali nicht 100, sondern x Procente KOH, so werden auf 100 Teile desselben x × 1.786 Teile des Bicarbonates zu jenem Zwecke erforderlich sein. Bei einem Gehalte von 95 pC an KOH z. B. gelangt man zu der Zahl 95 × 1.786 = 169.67, bei 85 pC zu 1.51 u. s. w.

Für den letztern Fall hätte man demnach 1 g Ätzkali und 1.51 g CO^3HK in 20 ccm Wasser aufzulösen, einen Tropfen jener Salmiaklösung oder ein kleinstes Körnchen Salmiak und hierauf 2 Tropfen des genannten Reagens zuzugeben. Entwickelt sich die Gelbfärbung nicht, so enthält die Ware weniger als 86 pC KOH.

Wird das Hydroxyl des Kaliumhydroxyds, wie Seite 66 angedeutet, als Wasser berechnet, so würde das letztere 16.1 pC betragen. Wasser lässt sich jedoch dem Kaliumhydroxyd z. B. durch Glühen nicht entziehen; die Verbindung KOH verdampft zuletzt in der Weissglühhitze unverändert. Anderseits aber lässt sich das Kaliumhydroxyd schon in fester Form erhalten, wenn es noch weit davon entfernt ist, wasserfrei zu sein. Das in Höllensteinformen gegossene Ätzkali kann, obwohl anscheinend trocken, noch ganz erhebliche Mengen *Wasser* enthalten, so dass es, einige Zeit in gelinder Glühhitze in geschmolzenem Zustande erhalten, einen entsprechenden Gewichtsverlust erleidet, was bei wasserfreiem KOH nicht der Fall ist.

Im doppelten Gewichte Wasser löst sich das Ätzkali, wie auch das Ätznatron, zu einer klaren Flüssigkeit, welche nach Verdünnung mit dem doppelten Volum Weingeist klar bleibt, sofern nicht etwa *Carbonat*, *Chlorid* oder *Sulfat* zugegen ist. Nicht selten enthält das Ätzkali *Salpeter* oder auch *Kaliumnitrit*, was mit Hülfe der bei Salpetersäure angegebenen Reactionen zu erkennen ist.

Geschichte. Der Ausdruck caustisch wurde schon im VII. Jahrhundert nach Chr. von PAULUS ÄGINETA gebraucht, um die mit Kalk behandelte Aschenlösung zu bezeichnen; GEBER und andere Araber des VIII. Jahrhunderts beschrieben die Darstellung der Ätzlauge. BERTHOLLET gründete 1783 auf die Unlöslichkeit des Sulfates, Carbonates und Chlorides

in Weingeist ein Verfahren, diese Kaliumsalze aus der concentrirten Ätzlauge abzuscheiden und reines Kaliumhydroxyd, „Potasse à l'alcool“, zu gewinnen; er entdeckte auch das oben erwähnte Hydrat $KOH + 2OH^2$. F. d'Arcet zeigte 1808, dass das Kaliumhydroxyd noch Wasser (Hydroxyl) enthält. Davy stellte 1807 die Metalle Potassium und Sodium dar, welche Ausdrücke Gilbert mit Kalium und Natronium übersetzte; Berzelius kürzte 1811 letzteres in Natrium ab. Den deutschen Ausdrücken Kali und Natron für die Hydroxyde jener Metalle entsprechen die Benennungen Potasse und Soude im Französischen, Potash und Soda im Englischen, während in Deutschland die Carbonate Pottasche und Soda heissen.

§ 19. Ätzkalk. — Calcaria usta.

Darstellung. Die in der Natur vorkommenden, äusserst verschiedenartigen Kalksteine eignen sich zur Gewinnung von Ätzkalk, solange die Verunreinigungen, welche am häufigsten aus Thon, Magnesiumcarbonat, Eisenoxyd, Kieselerde, Silicaten, Gyps bestehen, nicht 10 pC übersteigen; je weniger dieselben betragen, desto besseren „fetten“ Kalk liefert der Kalkstein.

Obschon der letztere schon bei niedrigerer Temperatur Kohlensäure abzugeben beginnt, besonders wenn er in einem Strome von Luft oder Wasserdampf gelinde geglüht wird, so ist doch volle Glühhitze erforderlich, um den gänzlichen Zerfall derselben in Calciumoxyd und Kohlensäure herbeizuführen. Der Erfolg ist wesentlich bedingt durch die grössere oder geringere Dichtigkeit des Kalksteins und durch das Verfahren selbst, das beim Kalkbrennen angewendet wird. Je nach der Natur des Materials und des Brennstoffes gestaltet sich dasselbe sehr verschieden. In einfachster Art brennt man den Kalkstein, indem man ihn zu einem Gewölbe aufschichtet, das mit Brennholz oder Braunkohle gefüllt wird. Die Steine werden allmählich angewärmt, um das Zerplatzen derselben zu verhüten, wodurch leicht ein Zusammensturz erfolgen könnte; das Garbrennen eines Ofens nimmt $1^1/_2$ bis 2 Tage in An-

spruch. Für den ununterbrochenen Betrieb eignen sich die kegelförmig nach unten verengten Schütteöfen, welche mit seitlichen Öffnungen zum Herausnehmen der gebrannten Steine versehen sind. Man bringt durch die Feuerthür Brennholz in den Ofen, mittelst dessen man eine Schicht Steinkohlen auf dem Roste in Brand setzt. Auf dieselben schichtet man von oben Kalksteine, dann wieder Steinkohlen u. s. w. Die ganze Beschickung des Ofens sinkt herunter in dem Masse, wie die Steine durch den Verlust der Kohlensäure an Umfang abnehmen und das Brennmaterial schwindet. Man zieht alsdann die auf dem Roste anlangenden gebrannten Steine heraus und gibt oben wieder Kalkstein und Brennmaterial auf. Bei dieser einfachen Einrichtung mischt sich dem Kalke Asche bei, was sich vermeiden lässt, wenn man die Feuerung vom Schachte trennt, wie es bei den vollkommensten Kalköfen der Fall ist, welche für grossartigen Absatz arbeiten.

Zusammensetzung.	Ca	40	71.4
	O	16	28.6
	CaO	56	100.0

Eigenschaften. Der Ätzkalk ist eine zerreibliche Masse von 3.25 spec. Gewicht, die in der Weissglühhitze lebhaft leuchtet, aber nicht schmilzt und sich nicht verändert. Nur vor dem Knallgasgebläse kann der Kalk unter Entwickelung roten Lichtes geschmolzen werden. Trockene Kohlensäure nimmt derselbe erst in gelinder Glühhitze auf, geht aber bei Gegenwart von Wasser und Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur rasch in Hydroxyd und Carbonat über, was bei der Aufbewahrung des Kalkes zu vermeiden ist.

Geschichte. Das Kalkbrennen ist seit den ältesten Zeiten geübt und z. B. von Dioscorides und Plinius beschrieben worden; letzterer hebt (*ἄσβεστος* = ungelöschter Kalk) hervor, der gebrannte Kalk entzünde sich gleichsam mit Wasser. — Der zu Rom wahrscheinlich im VI. Jahrhundert nach Chr. practicirende Arzt Alexander Trallianus empfahl einen Teig aus ungelöschtem Kalk, cretischer Erde und Bleiglätte, um

Haare blond zu färben. BLACK erkannte 1755 den Unterschied zwischen den Carbonaten und den Oxyden der Erdmetalle, sowie den Gewichtsverlust beim Brennen des Calciumcarbonates und gründete darauf die Lehre von der Causticität.

§ 20. Calciumhydroxyd. — Kalkwasser. — Liquor calcii hydrici, Aqua calcariae.

Bildung. In gelinder Hitze frisch gebrannter Kalk nimmt aus feuchter, kohlensäurefreier Luft im Laufe weniger Tage 1 Mol. Wasser auf.

Darstellung. Mit Wasser übergossen, zeigt der Kalk ein verschiedenes Verhalten je nach dem Grade seiner Reinheit und der beim Brennen eingehaltenen Temperatur. Bei mässiger Glühhitze gebrannter, bis auf wenige Procente reiner oder in der That ganz reiner Kalk, mit 3 Teilen Wasser übergossen, zeigt die Erscheinungen, welche man durch den Ausdruck *Löschen* des Kalkes bezeichnet. Der so gelöschte gute Kalk stellt einen zarten, gleichmässigen „fetten" Brei, ein Gemenge von Calciumhydroxyd und Kalkwasser, dar. Das Löschen erfolgt nur sehr langsam, wenn der Kalk allzustark erhitzt, „tot gebrannt" war, und nur unvollständig, wenn er sehr unrein ist; er liefert dann einen „magern" Brei. Weit auffallender geht das Löschen des Kalkes vor sich, wenn man denselben nur mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser besprengt; je reiner der Kalk, desto heftiger ist das Zischen und desto stärker die Erhitzung. Auch mit nur ungefähr 14 pC Wasser erhält man schon pulverigen, *gelöschten Kalk*, also wohl ein Hydrat von der Zusammensetzung $(CaO)^2OH^2$ oder ein Gemenge von $CaO(OH)^2$ und CaO. Krystallisirtes Hydroxyd entsteht, wenn seine wässerige Lösung, das Kalkwasser, bei Abschluss von Kohlensäure gekocht oder neben Schwefelsäure concentrirt wird.

Zusammensetzung.

Ca	40	75.7
O	16	
OH^2	18	24.3
$Ca(OH)^2$	74	100.0

Eigenschaften. Die Krystalle des Calciumhydroxyds gehören dem hexagonalen System an. Das durch Löschen dargestellte Hydroxyd ist ein amorphes, zartes Pulver von 2.078 spec. Gewicht und weisser Farbe, wenn der dazu verwendete Kalkstein rein war. Von 400° an beginnt das Hydroxyd Wasser abzugeben; in der Glühhitze geht es rasch in CaO über. Aus der Atmosphäre zieht das Calciumhydroxyd Wasser und hierauf Kohlensäure an.

Schüttelt man Wasser mit dem Hydroxyd, so löst es sich und liefert eine stark alkalisch reagirende, herbe, dann laugenhaft und süsslich schmeckende, klare Flüssigkeit, welche die allgemeinen Eigenschaften der ätzenden Alkalien, doch sehr abgeschwächt und bei weitem weniger energisch als z. B. das Baryumhydroxyd, darbietet. Aus dem *Kalkwasser* wird durch kohlensäurefreies Ätzkali Calciumhydroxyd gefällt. Die Löslichkeit des letztern in Wasser ist grösser bei niedriger Temperatur; 1 Teil Calciumoxyd ist in gesättigtem Kalkwasser bei 0° enthalten in 400 Teilen Wasser, bei 15° in 877, bei Siedehitze erst in ungefähr 1300 Teilen; 1 Liter gesättigtes Kalkwasser wird daher in der Praxis wenig mehr als 1 g CaO enthalten und zur Sättigung von 100 ccm Kalkwasser sind nahezu 4 ccm Normalsalzsäure ausreichend.

Bringt man das in der Kälte gesättigte Kalkwasser zum Sieden, so erscheinen an der Glaswand Flecken von Hydroxyd und auch die Oberfläche bedeckt sich bald mit einem Häutchen, welches unter dem Microscop kurze Säulen und sechsseitige Tafeln zeigt. Beim Erkalten der Flüssigkeit in geschlossener Flasche lösen sich die Hydroxydkrystalle selbst bei öfterem Schütteln in niedriger Temperatur nicht wieder auf.

Calciumhydroxyd ist in Alcohol unlöslich, so dass das Kalkwasser durch starken Weingeist getrübt wird; der langsam zu Boden sinkende Niederschlag ist wasserfreies amorphes Oxyd. Kali und Natron sind in Wasser sehr leicht löslich und selbst Baryt erfordert bei 17.5° nur 30, Strontian 57 Teile Wasser zur Lösung; diese Alkalien werden also von einem unreinen Kalk, der z. B. aus feldspathaltigem Kalksteine

gebrannt wurde, zunächst abgegeben. Bei der Darstellung des Kalkwassers empfiehlt es sich daher, die zuerst mit dem Kalke geschüttelten Mengen Wasser zu beseitigen und erst die spätern aufzuheben. Auflösungen von Kochsalz, Salmiak und andern Salzen, auch von Zucker, vermögen mehr Kalk aufzunehmen als das reine Wasser, ebenso ist derselbe reichlicher löslich in Glycerin.

An der Luft bedeckt sich das Kalkwasser sehr bald mit einem Häutchen von Hydroxyd, welches Kohlensäure anzieht und in rhomboëdrisches Carbonat übergeht. Dampft man Kalkwasser an der Luft ein, oder leitet man in der Wärme CO^2 in dasselbe, so bilden sich Carbonatkrystalle der Aragonitform (vergl. Calciumcarbonat § 107), Kalkwasser trübt sich in der Kälte nicht sogleich beim Einleiten von CO^2; anfangs bleibt eine Spur Carbonat in Lösung, dann fällt amorphes Carbonat nieder und später setzen sich Kalkspatrhomboëder und auch wohl das Hydrat $CO^3Ca + 5\,OH^2$ in microscopischen Krystallen ab. Leitet man rasch Kohlensäure durch kaltes Kalkwasser, so ist das anfangs amorphe Carbonat noch in Wasser löslich, daher dieses erst dann nicht mehr deutlich alkalisch reagirt, wenn das Carbonat in krystallinische Form übergegangen ist.

Prüfung. Käme es darauf an, das Kalkwasser auf Kali und Natron zu prüfen, so müsste es mit verdünnter Oxalsäure (2.1 g Säure im Liter) titrirt werden. Schüttelt man die genau neutralisirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt um, so setzt sich dieser mit den Oxalaten des Kaliums oder Natriums um und die Flüssigkeit wird wegen des Alkalicarbonates wieder alkalisch. Neutralisirt man aufs neue und schüttelt mit Baryumcarbonat, so lässt sich derselbe Versuch immer wieder mit dem gleichen Erfolge wiederholen, sofern das Kalkwasser Kali oder Natron enthielt.

Mit verdünnter Schwefelsäure oder den Alkalisulfaten gibt das Kalkwasser keine Trübung, da der Gyps (§ 105) löslicher ist als das Calciumhydroxyd. Eine Trübung würde auf Baryt oder Strontian deuten. Magnesia kann im Kalkwasser nicht

vorkommen, da diese aus ihren Lösungen durch Kalk ausgefällt wird.

Geschichte (vergl. bei Kalk). Kalkwasser wird seit 1739 arzneilich gebraucht.

§ 21. Magnesia.

Darstellung. In der Glühhitze verliert das Magnesiumcarbonat Kohlensäure und Wasser sehr leicht; die künstlich dargestellte Magnesia alba beginnt schon bei 300°, Kohlensäure abzugeben.

Zusammensetzung.

Mg	24	60
O	16	40
MgO	40	100

Eigenschaften. Die gebrannte Magnesia ist ein weisses, amorphes Pulver von 2.74 bis 3,42 spec. Gewicht. Der Verlust der Kohlensäure und des Wassers führt eine Verdichtung der Magnesia herbei, welche in sehr hoher Temperatur so weit geht, dass vor dem Knallgasgebläse zusammengesinterte Magnesia von 3.69 spec. Gewicht porzellanartig aussieht und Glas ritzt. Bei je niedrigerer Temperatur ihre Darstellung ausgeführt wird, desto lockerer und scheinbar leichter fällt die gebrannte Magnesia aus. Bei dieser Beschaffenheit löst sie sich sehr rasch selbst in verdünnten Säuren auf und vermag sich noch mit Wasser zu verbinden, während dicht gebrannte Magnesia sich in Wasser nicht verändert und von Säuren nur langsam gelöst wird; doch widersteht selbst der in regulären Octaëdern krystallisirende *Periclas*, welcher gelegentlich am Vesuv vorkommt und nahezu reines Magnesiumoxyd ist, nach dem Pulvern den Säuren nicht.

Für die Zwecke der Medicin und Pharmacie verdient die lockere, leicht lösliche, durch Sieben in gleichmässige Pulverform gebrachte Magnesia den Vorzug. Von der Art des Glühens abgesehen, ist auch nur das reine Carbonat imstande, jenes Präparat zu liefern; enthielte das Carbonat

andere Salze, z. B. Magnesiumsulfat oder Chlorid, so würden dieselben wohl durch ihre Schmelzbarkeit das Zusammensintern begünstigen.

Die Magnesia ist beinahe geschmacklos, indem sie auf der Zunge nur eine unbestimmte „erdige“ Beschaffenheit verrät; mit Wasser durchfeuchtet, vermag sie rotes Lackmuspapier blau und mit Phenolphtaleïn getränktes Papier rot zu färben. Aus der Luft nimmt die Magnesia langsam Kohlensäure auf.

Kaltes oder siedendes Wasser, das mit Magnesia geschüttelt wird, gibt eine schwach alkalische Lösung, welche durch Ammoniumphosphat erst nach einiger Zeit eine Trübung erleidet; in 50 000 Teilen Wasser ist kaum 1 Teil Mg O enthalten. Durch die Gegenwart verschiedener Salze, besonders der Ammoniumsalze, wird die Löslichkeit der Magnesia sehr erhöht. Aus Lösungen ihrer Salze schlagen die fixen Alkalien das Hydrat $Mg(OH)^2$ in amorphen Flocken nieder. Man kann dasselbe in Kryställchen erhalten, wenn man wenig Magnesiumchlorid in sehr viel Kaliumhydroxyd gelöst auf 200° erhitzt; in der Kälte schiesst die Verbindung $Mg(OH)^2$ an. Die nur bei 300° gebrannte Magnesia erhitzt sich mit Wasser, nicht aber wenn sie stark geglüht war. Erstere hält bei 100° die entsprechenden 31 pC Hydratwasser zurück und entlässt sie wieder unter der Glühhitze. Entwässerte Magnesia kann bei den höchsten Temperaturen kaum zum Beginn der Schmelzung gebracht werden. Das Hydrat findet sich in hexagonalen Tafeln von 3.35 spec. Gewicht als sehr seltenes Mineral, *Brucit*, z. B. in Südtirol.

Prüfung. Durch Glühen einer gewogenen Menge wird auf Wasser und Kohlensäure geprüft, letztere jedoch besser gefunden, wenn man die mit heissem Wasser angeriebene Probe mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst. Hierbei würden irgend erhebliche Mengen von Kalk, Baryt oder Strontian und Kieselsäure zurückbleiben. Um geringe Mengen Calcium zu entdecken, zieht man die frisch geglühte Magnesia mit kaltem Wasser aus und setzt Ammoniumoxalat zu, wodurch bei Gegen-

wart von Kalk eine auf Zusatz von Essigsäure nicht verschwindende Trübung entsteht.

Die Schwefelsäurelösung wird ferner auf Schwermetalle und Calcium, eine Auflösung der Magnesia in Essigsäure auf Schwefelsäure und Salzsäure geprüft.

Geschichte. Gebrannte Magnesia ist erst seit Ende des vorigen Jahrhunderts gebräuchlich. (Vergl. bei Magnesiumsulfat.)

§ 22. Zinkoxyd. — Zincum oxydatum.

Darstellung. Das Zink schmilzt etwas über 400° und siedet bei ungefähr 1000°; die Dämpfe verbrennen mit bläulich-grüner Flamme an der Luft zu lockern Flocken von Zinkoxyd. Indem man die glühenden Dämpfe aus Thonretorten, in welche das Zink eingetragen wird, in einen auf 300° erhitzten Luftstrom führt, verbrennt das Metall und das Oxyd wird in Kammern fortgerissen, wo es sich äusserst fein zerteilt amorph als *Zinkweiss* absetzt.

In der Nähe von Lüttich wird Zinkweiss in grossartigstem Masstabe sogleich aus dem Galmei (CO^3Zn) dargestellt. Man schüttet dieses Erz mit Kohle gemischt auf die Sole des Ofens, welche mit vollauf glühenden Cokes bedeckt ist, wodurch das Zink reducirt und zur Verdampfung und teilweisen Oxydation gebracht wird. Die anfangs noch mit Kohlenstaub und andern Unreinigkeiten vermischten Zinkdämpfe und Oxydflocken gelangen vermittelst des Luftstromes in einen besondern Raum, worin sie sich zu *Zinkstaub, Zinkrauch* oder *Zinkgrau* verdichten. Eine zweite Abzugsröhre wird geöffnet und vermittelst eines Ventilatorexhaustors angesaugt, sobald reines Zinkoxyd aufzutreten beginnt; durch zweckmässige Leitung des Luftstromes werden die letzten Reste Metalldampf vollständig oxydirt. Das Oxyd wird nun durch lange Blechröhren in gemauerte, mit Scheidewänden versehene Kammern getrieben und darin abgelagert. Die leichtesten Flocken, welche durch den Strom von Kohlensäure, Luft und Kohlenoxyd noch

weiter gerissen werden, fängt man schliesslich in Leinwandsäcken auf.

Der *Zinkstaub,* unreines Zinkoxyd, gemischt mit sehr fein zerteiltem Metall, entsteht in reichlicher Menge in den Zinkhütten und findet als kräftiges, billiges Reductionsmittel, besonders bei der Darstellung von Anilinfarben ausgedehnte Anwendung.

Im kleinerem Masstabe lässt sich reines Zinkoxyd aus der gereinigten Auflösung des Sulfates (vergl. Zinksulfat § 117) gewinnen. Man tropft die aus 2 Teilen Zink erhaltene Sulfatlösung (= 8.83 Teilen krystallisirtem Sulfat, gelöst in 100 Teilen Wasser) unter Umrühren allmählich in eine siedende Auflösung von 9 Teilen Soda im zwanzigfachen Gewichte Wasser, indem man die Flüssigkeit fortwährend im Sieden und schliesslich deutlich alkalisch erhält. Dadurch gewinnt man einen dichten, sich gut absetzenden Niederschlag $(CO^3Zn)^2 + 3Zn(OH)^2$, von welchem man nach dem Erkalten die Flüssigkeit abgiesst und durch reines Wasser ersetzt. Nachdem der Niederschlag damit aufgekocht, das Wasser beseitigt und diese Behandlung nochmals mit neuem Wasser wiederholt worden, gibt man den ersteren auf das Filtrum und wäscht ihn aus, bis das Filtrat sich frei von Natriumsulfat erweist.

Das scharf getrocknete Carbonat erhitzt man in kleinen Portionen in einem Glaskolben über freiem Feuer, wobei es leicht Wasser und Kohlensäure abgibt. Kocht man eine Probe des in dieser Art hergestellten Zinkoxydes mit ein wenig Wasser und filtrirt, so zeigen sich, selbst nach sehr sorgfältigem Auswaschen des Carbonates, doch noch Spuren von Schwefelsäure. Diese, d. h. der geringe Rückhalt an Natriumsulfat oder basischem Zinksulfat, kann durch siedendes Wasser entfernt werden, womit sich auch wohl das Abschlämmen des Präparates verbinden lässt.

Das Auswaschen des basischen Zinkcarbonates ist viel schwieriger, wenn man es aus kalter Lösung fällt, oder wenn man die Sodalösung in die Zinklösung fallen lässt. Bei

letzterem Verfahren mengen sich dem Carbonate basische Sulfate des Zinks bei, welche selbst in heissem Wasser wenig löslich sind.

Zusammensetzung.	Zn	65	80.25
	O	16	19.75
	ZnO	81	100.00

Eigenschaften. Das auf trockenem Wege erhaltene Zinkoxyd, besonders die lockerste Sorte, ist ein ebenso weisses amorphes Pulver, wie das aus dem Carbonat dargestellte. Sein specifisches Gewicht beträgt 5.47, dasjenige der gelegentlich in Zinköfen zu treffenden hexagonalen Krystalle des Oxydes bis 5.78. Dergleichen glänzende Kryställchen von schwach gelblicher oder weisser Farbe sind auch durch Glühen des Zinknitrates zu erhalten. Das in anderer Weise gewonnene Oxyd zeigt bisweilen ebenfalls eine äusserst schwache Gelbfärbung; es wird immer schön citrongelb, wenn man es glüht. Diese Färbung ist von keiner chemischen Veränderung begleitet und verschwindet bei der Abkühlung gewöhnlich wieder vollständig. Bei Lampenlicht und durch Cobaltglas betrachtet, erscheint das glühende gelbe Zinkoxyd beinahe weiss. In der Löthrohrflamme leuchtet es, was noch kurze Zeit hindurch im Dunkeln fortdauert. Es ist nicht schmelzbar und lässt sich nicht verflüchtigen. Weder siedendes Wasser, noch Zuckerlösung oder Glycerin vermögen Zinkoxyd aufzulösen; vollkommen frei von Alkali, verändert es auch das empfindlichste Lackmuspapier durchaus nicht. Dem Zinkoxyd kommt einigermassen die Eigenschaft des „Deckens“ zu, aber in viel geringerem Grade, als dem Bleiweisse (vergl. § 138); letzteres kann als Farbe nicht ganz durch Zinkweiss ersetzt werden.

Zinkhydroxyd $Zn(OH)^2$ bildet sich in microscopischen Krystallen, wenn man feinst gepulvertes Zinkcarbonat mit der zehnfachen Menge Kalilauge von 1.083 spec. Gewicht zusammenrührt.

Prüfung. Das Zinkweiss kann geringe Mengen Metall

enthalten, welche beim Übergiessen einer mit Wasser angeriebenen Probe mit verdünnter Schwefelsäure eine Entwickelung von Wasserstoff veranlassen würden. Durch verdünnte Essigsäure wird das Zink langsam aufgelöst, so dass man durch dieselbe das Oxyd wegnehmen und einen Rückstand von Metall erhalten kann, welcher sich in Salpetersäure unter Entwickelung roter Dämpfe auflösen lässt; ausserdem könnte auch Kieselsäure hierbei zurückbleiben. Man muss sich überzeugen, ob nicht Kohlensäure die Gasentwickelung veranlasst, da das Zinkoxyd Neigung hat, aus feuchter Luft Kohlensäure anzuziehen. Das Wasser, womit man Zinkoxyd gekocht hat, darf weder Schwefelsäure noch Chlor enthalten und höchstens eine äusserst schwach alkalische Reaction darbieten, da es in der That schwierig ist, das mit Hülfe von Alkalien gefällte basische Carbonat vollständig auszuwaschen. Die Lösung des Zinkoxyds in verdünnter Schwefelsäure muss ohne Rückstand erfolgen; die Flüssigkeit darf durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden. Die Auflösung des Zinkoxyds in Essigsäure verhält sich, wie bei Zinkacetat (§ 112) angegeben. Da bisweilen unter Zinkweiss Schwefelzink verstanden wird, so ist auch auf letzteres Rücksicht zu nehmen.

Die feinste Sorte des Zinkweisses ist dem aus Carbonat dargestellten gleich zu stellen.

Geschichte. Dioscorides kannte schon das Zinkoxyd, das bei Gelegenheit der Messingdarstellung auftritt, unter dem Namen *Καδμεία*, worunter freilich auch Galmei verstanden wurde. Das lockere, herumfliegende Zinkoxyd, *Pompholyx*, verglich Dioscorides mit Wollbüscheln, daher der spätere Name Lana philosophica. Aus der Vergleichung mit Schnee, Nix, entstanden die Bezeichnungen Nihilum album und Flores zinci.

Die arabischen Ärzte des Mittelalters gebrauchten unter dem Namen *Tutia* Zinkerze, wohl meist Galmei, oder auch das bei dessen Schmelzung erhaltene unreine Zinkoxyd; Persien, Hinterindien und China lieferten die Tutia.

Bei Libavius, ungefähr 1597, hiess das durch Verbrennung des Metalles entstehende Zinkoxyd *Spiritus volatilis cadmiae*;

auch die Gelbfärbung des Oxydes in der Glühhitze entging ihm nicht.

Dasselbe wird seit 1771 arzneilich angewendet. — 1775 fand der Apotheker F. L. DESAIVE in Lüttich, dass 240 Teile Zink 294 Teile (richtig 299) Oxyd liefern. Die schon im vorigen Jahrhunderte aufgetauchten Anregungen zum Ersatze des Bleiweisses durch das nicht giftige und in Berührung mit Schwefelwasserstoff sich nicht schwärzende Zinkoxyd, 1848 durch LASSAIGNE wieder aufgenommen, führten erst 1849 durch die Bemühungen des Pariser Malers LECLAIRE zum Ziele und haben dem Zinkweisse ein wichtige Stelle neben dem Bleiweisse (siehe dieses) gesichert.

§ 23. Quecksilberoxyd. — Hydrargyrum oxydatum.

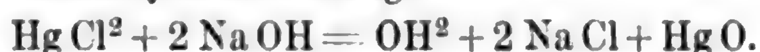
Bildung. Das Quecksilber oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft (vergl. § 11, S. 44) langsam. Wenn man demselben ungefähr 8 pC Kalium zusetzt und das Amalgam in einem trockenen Luftstrome auf 225° erwärmt, so bildet sich anfangs schwarzes Oxydul, welches aber allmählich in braunrotes Oxyd übergeht. Sobald man Wasser zugibt, wird letzteres gelb. Die Ausbeute an Oxyd bleibt jedoch bei diesem Verfahren gering.

I. Darstellung auf trockenem Wege. Man übergiesst 1 Teil Quecksilber mit 3 Teilen Salpetersäure von 1.20 spec. Gewicht und befördert nach einem Tage die Auflösung des Metalles durch gelinde Wärme. Ist das Metall verschwunden, so setzt man noch 1 Teil desselben zu und dampft unter Umrühren zur Trockne ein, indem man das Gemenge von Nitrat und Metall zuletzt auf das innigste zusammenreibt. Man erhitzt es hierauf in der Schale, bis es keine braungelben Dämpfe mehr ausgibt, übergiesst das Oxyd mit Wasser, worin $^1/_{10}$ krystallisirtes Natriumcarbonat aufgelöst ist, und kocht während einiger Zeit unter Umrühren. Schliesslich wird das Oxyd auf dem Filtrum mit warmem Wasser von Natriumcarbonat frei gewaschen, im Dunkeln getrocknet und ebenso aufbewahrt.

Das Quecksilbernitrat zerfällt beim mässigen Glühen in Oxyd, niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffes und Sauerstoff. Die obige Vorschrift beruht darauf, dass metallisches Quecksilber, welches man mit dem Nitrat innig gemengt erhitzt, leicht in Oxyd verwandelt wird.

II. Darstellung auf nassem Wege. Man tropft unter Umrühren 1 Teil Quecksilberchlorid, gelöst in 20 Teilen Wasser von ungefähr 20° allmählich zu 1 Teil Natronlauge von 1.334 spec. Gewicht, welche mit 10 Teilen Wasser von 20° verdünnt worden war. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Aufgiessen von reinem Wasser gewaschen, leicht getrocknet, mit Natronlauge von der obigen Stärke bei 30° digerirt und endlich auf dem Filtrum ausgewaschen, bis sich im Filtrate weder Chlor noch Natron mehr nachweisen lässt. Die Abwesenheit des letztern ist darzuthun, indem man das Waschwasser langsam auf eine Sublimatlösung fliessen lässt. Bei der geringsten Menge Natron entsteht an der Berührungsfläche nach einiger Zeit eine weissliche oder gelbliche Trübung. Das Quecksilberoxyd lässt sich nicht leicht so rein waschen, dass es auch auf Lackmuspapier oder Phenolphtaleïnpapier nicht mehr reagirt.

Das Quecksilberchlorid wird durch Ätznatron ohne Bildung eines Quecksilberhydrates zerlegt:



$$HgCl^2 + 2\,NaOH = OH^2 + 2\,NaCl + HgO.$$

Wird Natronlauge in die Sublimatlösung getropft, so bleibt das niederfallende Quecksilberoxyd in Berührung mit Chlorid und vereinigt sich damit zu Oxychloriden (vergl. § 24, 76 und § 120), welche in Wasser nicht löslich sind und sich daher dem Oxyde beimischen. Die nachträgliche Digestion des Niederschlages mit Lauge hat den Zweck, solche Oxychloride jedenfalls in Oxyd überzuführen; die Bildung derselben ist nicht ausgeschlossen, selbst wenn man die Sublimatlösung in die Natronlauge fliessen lässt. — Die Gegenwart von Chlornatrium oder andern Haloïdsalzen verzögert die Fällung des Oxydes aus der Sublimatlösung, wie auch die Entstehung von Oxychlorid.

In kleinern Mengen lässt sich das Quecksilberoxyd auch

bequem bereiten, indem man Sublimatlösung in der Kälte in überschüssiges Kalkwasser tropft, dieses sogleich nach der Klärung vom Absatze weggiesst und letztern mit kaltem Wasser auswäscht. Heisses Wasser würde Beimischung von Calciumhydroxyd veranlassen (vergl. § 20, S. 73).

Zusammensetzung.			
	Hg	200	92.6
	O	16	7.4
	Hg O	216	100.0

Eigenschaften. Das auf trockenem Wege erhaltene Quecksilberoxyd bildet rote Krystallschuppen von nahezu 11 spec. Gewicht. In dem durch Erhitzen des Metalles an der Luft erhaltenen Oxyd sind monokline Formen zu erkennen. Durch Cobaltglas betrachtet oder mässig erhitzt, sieht das krystallinische Quecksilberoxyd violettrot aus; bei 400° wird es sehr dunkel violett, fast schwarz, bietet jedoch in der Kälte wieder die ursprüngliche Farbe dar. In Temperaturen über 500° zerfällt es in seine Bestandteile, was bei Gegenwart oxydationsfähiger Körper, zumal organischer, schon von 260° ab der Fall ist und auch an der Oberfläche des Oxydes in geringem Grade durch den Einfluss des Lichtes eintritt.

Das Wasser vermag eine äusserst geringe Menge Quecksilberoxyd aufzunehmen, welche selbst dann noch höchst unbedeutend ist, wenn man beide Substanzen in geschlossener Röhre bei 170° stundenlang aufeinander wirken lässt. Jedoch schmeckt das erkaltete Filtrat deutlich metallisch und wird durch Schwefelammonium bräunlich. Bei langsamer Abkühlung opalescirt diese Auflösung ein wenig und lässt im Laufe der Zeit amorphes Quecksilberoxyd fallen.

Die wässerige Lösung des Quecksilberoxydes wird durch Silbernitrat (17 in 1000 Wasser) schwach getrübt; auf Zusatz von Salpetersäure klärt sich die Flüssigkeit. Gibt man zu der wässerigen Oxydlösung Spuren von Jodkalium, Kaliumhydroxyd und Ammoniak, so entsteht allmählich eine braune Trübung.

Dass die wässerige Auflösung des Quecksilberoxydes auf

Lackmus und auf Phenolphtaleïn alkalisch reagirt, ist durch einen Gehalt an Alkali erklärlich; letzteres bleibt trotz alles Auswaschens in geringer Menge in dem Niederschlage zurück. Wenn man aber Quecksilberoxyd durch Erhitzen des Metalles in einer Retorte darstellt und es mit Wasser auskocht, so wirkt das Filtrat nicht alkalisch.

Bei längerem Kochen des Oxydes mit Rohrzucker zeigt sich keine Veränderung, während dasselbe durch Milchzucker und noch rascher durch Traubenzucker geschwärzt wird, indem Oxydul entsteht oder Metall abgeschieden wird. Diese Reductionen treten nach wenigen Augenblicken ein, wenn man Natron oder Soda zugibt und aufkocht.

Das Quecksilberoxyd, besonders das frisch gefällte, noch feuchte, ist sehr geneigt, Sauerstoff gegen Chlor, Brom und Jod auszutauschen (vergl. weiter § 3, S. 17). Schüttelt man es mit wässerigen Lösungen der Haloïdsalze, so entsteht eine gewisse Menge der betreffenden Quecksilberhaloïdverbindung, z. B.: $HgO + 2KJ + OH^2 = 2KOH + HgJ^2$.

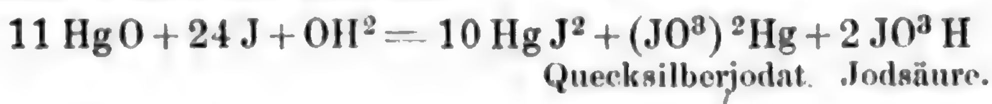
Wenn auch diese Zersetzung bei weitem nicht vollständig vor sich geht, so verrät sie sich doch sogleich durch die alkalische Reaction des Filtrates. Ebenso tritt Ammoniak auf, wenn man Quecksilberoxyd mit Salmiaklösung zusammenstellt. Aus wässeriger Eisenchloridlösung wird durch Quecksilberoxyd Eisenhydroxyd gefällt. Mit einer Lösung des Salzes $HgCl^2KCl$ erwärmt, setzt sich das Quecksilberoxyd grösstenteils in schwarzes Oxychlorid um:

$$HgCl^2KCl + HgO = KCl + Hg^2OCl^2.$$

Von besonderem Interesse ist das Verhalten des Quecksilberoxyds zu Jod. Wenn man Jodwasser, welches durch Schütteln mit Jod nach einigem Stehen braun geworden ist, wiederholt durch eine Schicht des roten oder gelben Oxydes filtrirt, so erhält man ein farbloses, nicht saures Filtrat, welches an Petroleumäther oder Schwefelkohlenstoff kein Jod abgibt, aber aus Jodkalium sofort Jod in Freiheit setzt. Dampft man das Filtrat bis auf ein sehr geringes Volum ein, so scheidet sich eine höchst unbedeutende Menge rotes und gelbes

Quecksilberjodid neben Quecksilberoxyd aus; die Flüssigkeit reagirt nun gewöhnlich sauer und enthält, neben Jodsäure, eine niedrigere Oxydationsstufe des Jods, vielleicht unterjodige Säure JOH.

Erwärmt man Quecksilberoxyd, Jod und Wasser unter öfterem Schütteln in geschlossener Flasche im Wasserbade, so wird das Jod reichlicher in Form einer Säure gelöst, aber immerhin vorwiegend zur Bildung von Quecksilberjodid verwendet, welchem sich Quecksilberjodat beimischt. Das farblose Filtrat (F) zeigt Reactionen, welche von denen der Jodsäure mehrfach abweichen, z. B. in folgenden Puncten. Tropft man verdünnte Salzsäure dazu, so scheidet sich Jod aus und färbt die Flüssigkeit braun, aber nach kurzem Stehen tritt wieder Farblosigkeit ein. Versetzt man F sogleich mit concentrirter Salzsäure, so wird das anfangs ausgeschiedene Jod sofort wieder gelöst und die Flüssigkeit entfärbt sich. Jodsäure hingegen wird durch verdünnte Salzsäure nicht verändert und gibt auch mit concentrirter Säure kein Jod. Aus der Flüssigkeit F wird durch concentrirte Schwefelsäure Jod frei gemacht, aber auf Zusatz von Salzsäure entsteht dann eine durch Chlor grün gefärbte Zone. Jodsäure hingegen wird durch Schwefelsäure nicht zersetzt, wohl aber tritt nach Zusatz von Salzsäure auch Chlorentwickelung ein oder bei grosser Concentration Ausfällung gelber Flocken von Jodchlorid JCl^3. Bromkaliumlösung zu F gesetzt, bewirkt Abscheidung von Brom, nicht von Jod, in Schwefelammonium ruft F sehr reichlichen Niederschlag von Schwefel hervor. Die Flüssigkeit F hat ferner wie eine Jodsäurelösung die Eigenschaft, Indigo zu bleichen und aus Jodkaliumlösung, besonders nach Zusatz einer Säure, Jod auszuscheiden; auch durch schwefelige Säure und Schwefelwasserstoff wird Jod in Freiheit gesetzt. Es ist hiernach möglich, dass beim Kochen von Quecksilberoxyd, Jod und Wasser und auch schon bei Einwirkung in der Kälte folgende Reactionen eintreten:



$$11\,HgO + 24\,J + OH^2 = 10\,HgJ^2 + (JO^3)^2Hg + 2\,JO^3H$$

Quecksilberjodat. Jodsäure.

und daneben

$$8\,HgO + 20\,J + 2\,OH^2 = 7\,HgJ^2 + (JO^3)^2Hg + 4\,JOH$$

Unterjodige Säure (?).

Dampft man die Flüssigkeit F ein, so scheidet sich Jodquecksilber ab, dann ein gelbes Häutchen, wesentlich aus HgO und HgJ^2 bestehend, und das Filtrat gibt bei weiterer, freiwilliger Verdunstung wohl ausgebildete, krystallographisch bestimmt zu identificirende Kryställchen von Jodsäure neben sehr geringen Mengen einer ebenfalls weissen, weniger deutlich krystallisirten Substanz (JOH?).

Auch wenn man Quecksilberjodid mit Quecksilberoxyd tagelang kocht, erhält man ein Filtrat, welches gleichfalls ähnliche Reactionen darbietet wie F; selbst in Jodwasser, welches man stark concentrirt, lässt sich Jodsäure nachweisen (§ 3, S. 16), so dass die Oxydation des Jods durch Quecksilberoxyd nicht auffallen kann.

Silberoxyd verhält sich wenigstens mit Rücksicht auf Jodkalium zu Jod ähnlich wie das Quecksilberoxyd. Ebenso, doch weit langsamer wirkt Bleihyperoxyd; Manganhyperoxyd und Kupferoxyd hingegen sind nicht imstande, Jodwasser zu entfärben und jene mutmassliche Lösung von unterjodiger Säure (JOH?) zu erzeugen.

Wenn Chlor oder Brom mit Wasser und Quecksilberoxyd geschüttelt wird, so entsteht unterchlorige Säure (vergl. bei Chlorkalk § 104) und unterbromige Säure:

$$HgO + 4\,Cl + OH^2 = HgCl^2 + 2\,ClOH$$

Unterchlorige Säure

$$HgO + 4\,Br + OH^2 = HgBr^2 + 2\,BrOH$$

Unterbromige Säure.

Gelbes und rotes Quecksilberoxyd verhalten sich hierbei gleich, aber bei Ausschluss von Wasser wird letzteres durch Chlor nicht verändert, während das gelbe Oxyd unter Entwickelung von Licht und Wärme zu folgender Reaction Anlass gibt: $2\,HgO + 6\,Cl = O + 2\,HgCl^2 + Cl^2O$

Sublimat. Unterchlorigsäureanhydrid.

§ 24. Gelbes Quecksilberoxyd.

Das auf *nassem Wege dargestellte Quecksilberoxyd* ist amorph und von *gelber*, nicht roter Farbe, sofern es in der Kälte gefällt wird; in heissen Flüssigkeiten geht es mehr und mehr in rot über.

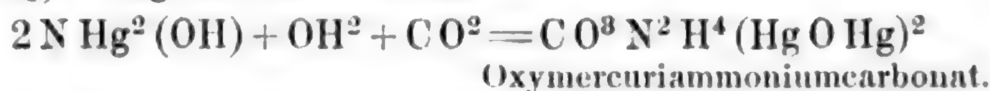
Durch Cobaltglas betrachtet, erscheint es grünlich gelb, beim Erhitzen violett, nimmt aber in der Kälte wieder die rein gelbe Farbe an. In den oben erwähnten Beziehungen verhält es sich wie das krystallinische *rote Oxyd*, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, dass es sich viel leichter veränderlich erweist. Schon dem Lichte dargeboten, wird es schneller zu Oxydul oder Metall reducirt und verwandelt sich weit rascher in die entsprechenden weissen Salze, wenn es mit Auflösungen organischer und anorganischer Säuren geschüttelt wird, z. B. mit Weinsäure, Citronsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure. Rotes Oxyd wird erst allmählich, besonders in der Wärme, angegriffen. Denselben Unterschied bieten die beiden Oxyde, besonders auffallend auch in ihrem Verhalten zu Jodsäure dar.

Ameisensäure verbindet sich in der Kälte mit beiden Oxyden zu weissem Salze, aber schon bei einer Temperatur von 60 bis 70° scheidet sich aus der Krystallmasse, welche das gelbe Quecksilberoxyd geliefert hatte, schwarzes metallisches Quecksilber aus, erst später auch aus dem Formiate des roten Oxydes.

Trocknet man die Oxyde mit weingeistiger Sublimatlösung ein, so liefert das gelbe Quecksilberoxyd weisse Oxychloride, während das rote Oxyd schwarze, microscopische Tafeln $Hg^3O^2Cl^2$ bildet. Frisch gefälltes, noch feuchtes Quecksilberoxyd gibt mit wässeriger Sublimatlösung sehr rasch gelbe Kryställchen $Hg^4O^3Cl^2$.

Schüttelt man gelbes Oxyd mit starkem Ammoniak, so wird es graulich weiss, während sich das rote selbst in der Wärme anfangs kaum verändert. Rotes sowohl als gelbes Oxyd eignen sich aus einer Salmiaklösung Chlor an, so dass Ammoniak frei wird. Erwärmt man kleine Mengen der Oxyde

mit concentrirter Salmiaklösung kurze Zeit, so wird nur das gelbe weiss oder doch weisslich. Die Entfärbung desselben beruht auf der Bildung der durch Digestion mit Ammoniak leichter zu gewinnenden Verbindung $NHg^2(OH) + 2OH^2$. Diese mag als Ammoniumhydroxyd aufgefasst werden, in welchem $2H^2$ vertreten sind durch Hg^2. Unter Wasser mit Kohlensäure behandelt, geht die Verbindung in das Carbonat eines Diammoniums über, worin die Stellen von $2H^2$ nunmehr durch $(HgOHg)^2$ eingenommen werden:



$$2NHg^2(OH) + OH^2 + CO^2 = CO^3N^2H^4(HgOHg)^2$$

Oxymercuriammoniumcarbonat.

Das Carbonat liefert mit Salzsäure Quecksilberchlorid und Praecipitat (§ 126): $CO^3N^2H^4(HgOHg)^2 + 6HCl$

$$= CO^2 + 3OH^2 + 2HgCl^2 + 2NH^2HgCl$$

Praecipitat.

Prüfung. Beim Erhitzen darf das Quecksilberoxyd keine roten Dämpfe von Stickstoffdioxyd ausgeben und muss sich schliesslich ohne Rückstand verflüchtigen lassen. Auf Salpetersäure wird aber schärfer geprüft, indem man das Oxyd mit wenig Wasser schüttelt und einige ccm concentrirter Schwefelsäure dazu gibt; nach der Klärung lässt man eine gesättigte Eisenvitriollösung darauf fliessen, und neigt das Rohr sehr sanft. Bei Gegenwart von Salpetersäure entsteht eine dunkelviolette Zone. Mit dem Oxyde geschütteltes kaltes Wasser darf Lackmuspapier nicht verändern oder höchstens nach einigen Minuten sehr schwach alkalische Reaction darbieten. Auf Phenolphtaleïnpapier wirkt das Quecksilberoxyd nicht; wird ersteres durch jenes Filtrat gerötet, so müssen Alkalien zugegen sein.

Das Quecksilberoxyd muss sich in warmer Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure leicht auflösen und sich auch chlorfrei erweisen. In letzterer Hinsicht ist das oben (S. 83) erwähnte Verhalten zu Silbernitrat zu berücksichtigen.

Äusserst fein zerriebenes rotes Oxyd nähert sich in Betreff der Färbung dem gelben, doch lässt sich letzteres leicht an dem oben erwähnten abweichenden Verhalten erkennen.

Geschichte. Schon Geber, einer der bedeutendsten arabischen Chemiker, bereitete im VIII. Jahrhundert rotes Oxyd durch sehr langes Erhitzen des Quecksilbers; wegen dieser Entstehung ohne sichtbare Einwirkung eines andern Körpers wurde dasselbe später als Mercurius *praecipitatus per se* bezeichnet. Raimundus Lullus stellte das Oxyd im XIII. Jahrhundert aus dem Nitrat dar; um diese Zeit gebrauchte die Volksmedicin in Wales schon eine mit dem Oxyde bereitete Salbe.

Boyle (1675) und Cadet (1774) machten darauf aufmerksam, dass das Oxyd ohne Reductionsmittel schon durch Erhitzung allein metallisches Quecksilber liefert und Priestley entdeckte, von derselben Thatsache ausgehend (1774) den Sauerstoff.

§ 25. Aqua phagedaenica.

Wird 1 Teil Quecksilberchlorid mit 300 Teilen Kalkwasser geschüttelt, so tauscht das Quecksilber Chlor gegen Sauerstoff um und scheidet sich als sehr fein zerteiltes, gelbes Oxyd aus: $HgCl^2 + CaO = CaCl^2 + HgO$.

271 Teile Quecksilberchlorid bedürfen zur Zersetzung 56 Teile Calciumoxyd, auf 1 Teil des erstern also 0.207 Teile CaO. Bei 15° löst sich diese Menge Kalk in 180 Teilen Wasser auf; 300 Teile richtig beschaffenen Kalkwassers genügen also zur Zersetzung des Sublimates und die Mischung muss noch nahezu 2/5 des Kalkwassers in unverändertem Zustande enthalten. Aus diesem würde sich bei Zutritt der Luft allmählich Calciumcarbonat absetzen, wenn die Mischung nicht gut verschlossen aufgehoben würde. Davon abgesehen empfiehlt es sich auch deshalb nicht, die Aqua phagedaenica vorrätig zu halten, weil das Quecksilberoxyd kein sehr lichtbeständiger Körper ist.

Die Benennung des Präparates bezieht sich auf *φαγέδαινα*, das Geschwür.

Tropft man verdünnte Sublimatlösung zu überschüssigem

Kalkwasser, so entsteht im ersten Augenblicke an der Berührungsfläche ein weisser Niederschlag von Oxychlorid, der beim Schütteln verschwindet oder gelb wird. Auf fernern Zusatz von Sublimat scheidet sich blassgelbes Oxyd aus. Lässt man Kalkwasser tropfenweise zu überschüssiger, gesättigter Sublimatlösung treten, so beobachtet man einen bräunlichen Niederschlag, der beim Umschütteln verschwindet. Vermutlich besteht er aus einem der zahlreichen Oxychloride (z. B. $HgO\,2\,HgCl^2$?) und wird durch einen Überschuss von Sublimat in ein im Wasser lösliches Doppelchlorid verwandelt. Durch mehr Kalkwasser entstehen braune Oxychloride, z. B. $(HgO)^6\,HgCl^2$ welchen schliesslich durch noch mehr Kalkwasser das Chlor vollständig entzogen wird, so dass zuletzt alles Quecksilber als Oxyd ausgeschieden wird.

Geschichte. Aqua phagedaenica war im XVIII. Jahrhundert schon im Gebrauche.

Aqua phagedaenica nigra.

Darzustellen durch genaues Zerreiben von Calomel mit 60 Teilen Kalkwasser. Zum Gebrauche wird die Mischung jeweilen frisch bereitet und der schwere, grauschwarze Absatz durch Schütteln in der Flüssigkeit verteilt. Er besteht hauptsächlich aus Oxydul: $2\,HgCl + CaO = CaCl^2 + Hg^2O$.

471 Teile Calomel erfordern 56 Teile Calciumoxyd, 1 Teil des erstern also 0.119 CaO. Diese Menge bedarf (vergl. bei Calciumhydroxyd § 20) mindestens 78 Teile Wasser zur Auflösung, so dass 60 Teile Kalkwasser nicht sämtliches Quecksilberchlorür zu zersetzen vermögen. Das Präparat ist also ein Gemenge von fein zerteiltem Oxydul mit Chlorür in chlorcalciumhaltigem Wasser. Die Zersetzung des Calomels durch das Kalkwasser erfolgt nicht so ganz rasch; selbst bei einer unzureichenden Menge des letztern bleibt anfangs die Flüssigkeit noch alkalisch.

Quecksilberoxydul entspricht folgender Formel:

2 Hg	400	96.15
O	16	3.85
Hg^2O	416	100.00

Es ist ein schwarzes, geschmackloses Pulver von 10.69 spec. Gewicht, wenn es durch überschüssiges Kalkwasser oder Ätznatron aus Calomel dargestellt wird. Die geringe Menge Sauerstoff ist nur lose gebunden; das Oxydul zerfällt durch die verschiedenartigsten Einflüsse in Metall und Oxyd oder in seine beiden elementaren Bestandteile. Es ist sogar möglich, dass Quecksilberoxydul überhaupt in freiem Zustande gar nicht besteht und jenes schwarze Pulver schon ein Gemenge von fein zerteiltem Metall mit Oxyd ist. Schüttelt man Calomel mit überschüssigem Kalkwasser, so gibt der ausgewaschene schwarze Niederschlag an verdünnte Salzsäure viel Quecksilber ab. Enthielt das sogenannte Oxydul nicht schon Oxyd, so muss es durch die Salzsäure in Metall und Oxyd zerlegt worden sein.

Berührt man die Oberfläche des in einem Proberohre enthaltenen, verdünnten Kalkwassers mit einem Glasstäbchen, das mit einer verdünnten Lösung von Quecksilberoxydulnitrat schwach befeuchtet ist, so entsteht ein weisser Niederschlag, vermutlich von Quecksilberoxydulhydrat (Mercurohydroxyd), welcher aber sofort braun (Mercuro-Oxychlorür?) wird und weiter in schwarzes Oxydul übergeht. Man kann sich auch in umgekehrter Weise von dem vorübergehenden Auftreten jenes weissen Niederschlages überzeugen, indem man einige Tropfen Kalkwasser auf Mercuronitrat fliessen lässt.

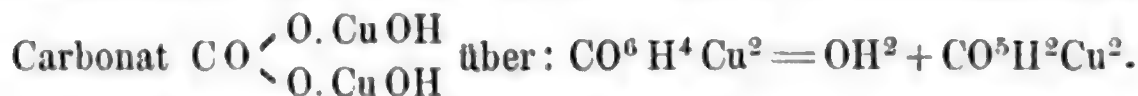
§ 26. Kupferoxyd. — Cuprum oxydatum.

Vorkommen. Kupferoxyd findet sich als *Melakonit* in reichlicher Menge derb oder pseudomorph krystallinisch im Gebiete des Lake Superior in Nordamerika und als *Tenorit* in metallglänzenden Krystalltäfelchen am Vesuv.

Darstellung. Durch Carbonate wird in der Kälte aus Kupfersalzen sehr voluminöses basisches Carbonat von bläulicher Farbe niedergeschlagen:

$$2\,SO^4Cu + 2\,CO^3Na^2 + 2\,OH^2 = 2\,SO^4Na^2 + CO^2 + CO^6H^4Cu^2.$$

Wird dieses erwärmt, so geht es in grünes, körniges, dem in der Natur in grossen Mengen vorkommenden *Malachit* $CO^3(CuOH)^2$ oder $CuCO^3Cu(OH)^2$ gleich zusammengesetztes



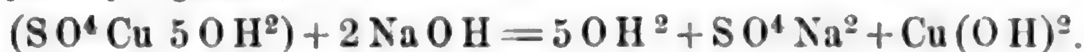
$$\text{Carbonat } CO\begin{matrix}\diagup O.CuOH\\ \diagdown O.CuOH\end{matrix} \text{ über: } CO^6H^4Cu^2 = OH^2 + CO^5H^2Cu^2.$$

Dieses Salz wird beim Kochen nicht schwarz, wenn es aus concentrirten Lösungen gefällt wird, wohl aber bei Anwendung verdünnter Auflösungen. Digerirt man den Niederschlag mit Sodalösung bei 50°, so wird er in die braune Verbindung $CO^3Cu(CuO)^7 5\,OH^2$ verwandelt oder nach lange anhaltendem Sieden in das schwarze Carbonat $CO^3Cu(CuO)^5$, welches bei noch längerem Kochen endlich alle Kohlensäure verliert.

Neutrales Kupfercarbonat CO^3Cu ist nicht darstellbar, wohl aber eine Anzahl noch anderer wasserhaltiger, basischer Carbonate, welche zum Teil auch in der Natur vorkommen. Sämtliche Kupfercarbonate verlieren von ungefähr 200° ab Kohlendioxyd, halten aber selbst bei noch höherer Temperatur Wasser zurück, das sie erst in gelinder Glühhitze abgeben.

Wenn man 7 Teile Kupfervitriol, in 35 Teilen heissem Wasser gelöst, mit einer siedenden Lösung von 8 Teilen Soda in 40 Teilen Wasser vermischt, so erhält man einen Niederschlag, der sich gut absetzt und nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen das Oxyd als zartes Pulver liefert.

Durch ätzende Alkalien wird aus Kupferoxydsalzen blaues Hydroxyd gefällt, z. B.:



$$\underset{\text{Kupfervitriol.}}{(SO^4Cu\,5\,OH^2)} + 2\,NaOH = 5\,OH^2 + SO^4Na^2 + Cu(OH)^2.$$

Nach einiger Zeit, sehr bald beim Kochen, namentlich in Gegenwart von überschüssigem Alkali verliert das Hydroxyd Wasser und wird dunkelbraun:

$$3\,Cu(OH)^2 = 2\,OH^2 + Cu^3O^4H^2.$$

Nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° stellt dieses letztere Hydroxyd ein schwarzbraunes, amorphes Pulver von der Zusammensetzung $(CuO)^6 OH^2$ dar, welches sich in gelinder Glühhitze in rein schwarzes, amorphes Oxyd verwandelt.

Zur Darstellung von feinpulverigem, reinem Kupferoxyd eignet sich auch das Hydroxyd, welches sich beim Kochen des Kupferacetates (siehe dieses § 127) abscheidet. Das Oxyd ist ferner zu erhalten durch Glühen des Salpetersäuresalzes, weniger gut durch langes Glühen des Metalles oder des Vitrioles an der Luft. In solcher Art dargestelltes Oxyd ist dichter, in Säuren schwer löslich und zu pharmaceutischer Anwendung ungeeignet.

Zusammensetzung.	Cu	63	79.7
	O	16	20.3
	CuO	79	100.0

Eigenschaften. Das durch Fällung erhaltene und nur eben bis zur Entwässerung geglühte Oxyd ist ein zartes, schwarzes, amorphes Pulver von 6.2 bis 6.4 spec. Gewicht. In der Hitze des Porzellanofens zeigt es sich etwas flüchtig, verliert aber beim Schmelzen in sehr hoher Temperatur, wie es scheint, einen Teil des Sauerstoffes. Besonders das gelinde geglühte Oxyd zeigt Neigung, Wasser aufzunehmen, und ist demgemäs in geschlossenen Gefässen aufzubewahren.

Mit Ammoniak geschüttelt, liefert das Kupferoxyd eine prachtvoll blaue Lösung, besonders rasch bei Zusatz von Salmiak. Diese Flüssigkeit, *Kupferoxydammoniak*, vermag Cellulose aufzulösen.

Prüfung. Wasser, welches man mit Kupferoxyd erwärmt, darf weder Lackmus verändern, noch beim Verdampfen einen Rückstand hinterlassen. Der Verlust, den das Oxyd beim Glühen zeigt, soll 3 bis 4 pC nicht übersteigen und nur aus Wasser bestehen. Wäre das Oxyd aus Nitrat hergestellt und nicht genügend geglüht, so würde sich ein Gehalt an Salpetersäure bei der erstern Prüfung, auch beim Erhitzen für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure zu erkennen geben. In

verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure muss das Präparat ohne Brausen leicht und vollständig löslich sein; nachdem durch Schwefelwasserstoff das Kupfer aus der letzteren Lösung gefällt ist, darf die sogleich abfiltrirte Flüssigkeit beim Abdampfen nichts hinterlassen.

Geschichte. Schon DIOSCORIDES und PLINIUS kannten den Kupferhammerschlag, Ἄνθος χαλκοῦ, und letzterer hob hervor, er müsse rot sein, *schwarzer* sei zu stark gebrannt. Durch Glühen von Kupferblech wurde im Mittelalter Kupferoxyd für die Glasmalerei bereitet. ANGELUS SALA stellte 1608 das Oxyd durch Glühen des Kupfervitrioles dar und lehrte diese „Terra nigra vitrioli leviuscula“ auswaschen, „donec omnis expers salsedinis deprehendatur“.

§ 27. Bleioxyd. — Lithargyrum.

Darstellung. An der Luft erhitztes Blei verbrennt zu Oxyd, welches in grossem Masstabe bei dem Abtreiben des Werkbleies (vergl. bei Silber § 9, S. 37) erhalten wird. Das Bleioxyd schmilzt hierbei und erstarrt zu glänzenden Krystallschuppen, *Bleiglätte,* welche je nach ihrer mehr oder weniger gelben bis gelbroten Farbe als *Silberglätte* und *Goldglätte* unterschieden wird. *Massicot* heisst ein durch schwächeres Glühen des Metalles dargestelltes, mehr gelbes und nicht eigentlich krystallinisches Bleioxyd. Bei diesen Producten metallurgischer Processe geht man nicht auf die Gewinnung reinen Bleioxydes aus; dieselben können von dem sehr häufig darin vorkommenden Kupferoxyd durch Digestion mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat befreit werden. Reines Bleioxyd erhält man durch gelindes Glühen des Carbonates, Nitrates oder Oxalates des Bleies.

Zusammensetzung.	Pb	206.4	92.8
	O	16.0	7.2
	PbO	222.4	100.0

Eigenschaften. Das gelbe Bleioxyd, von 9.29 spec. Gewicht bei 15°, gehört dem rhombischen System an, das rote, dessen spec. Gewicht = 9.126, wahrscheinlich dem tetragonalen; durch Druck und Reibung wird das gelbe in die rote Form übergeführt. Die Unterschiede der beiden Oxyde beruhen vermutlich auf der Polymerisation.

Schmilzt man Bleioxyd mit 6 Teilen Kaliumhydroxyd im Silbertiegel, so erhält man octaëdrische Kryställchen des Bleioxydes, welche dem rhombischen System angehören; die Glätte zeigt nicht deutlich ausgebildete Krystallformen. Aus Bleizuckerlösung, z. B. mit Ammoniak frisch gefälltes und an der Luft nicht völlig getrocknetes Bleihydroxyd $Pb(OH)^2$, welches man mit concentrirter Kalilauge kocht, verwandelt sich in glänzende, gelbe Krystallblättchen von Bleioxyd, welche durch anhaltendes Kochen dunkelgrün werden und endlich in rosafarbene Schuppen übergehen.

Die Bleiglätte färbt sich beim Erhitzen braunrot, schmilzt bei Rotglühhitze und erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch. Die Farbe der Glätte hängt namentlich auch mit der Art der Abkühlung zusammen; erbitzt man z. B. schön gelbrote Schuppen der Goldglätte über der Gasflamme im bedeckten Tiegel bis beinahe zum Schmelzen, so sieht sie nach raschem Erkalten bleibend gelb aus. In der Weissglühhitze verflüchtigt sich das Bleioxyd, doch schwieriger als das Metall. Das Oxyd sieht rötlich-gelb aus und wird als „*Lithargyrum alcoholisatum*“ bezeichnet, wenn es sehr fein gemahlen und geschlämmt ist.

Kocht man Bleioxyd mit Wasser und filtrirt bei Siedehitze, so ist das Filtrat, auch nach dem Erkalten, imstande, schwach gerötetes Lackmuspapier langsam blau zu färben und Phenolphtaleïnlösung sogleich zu röten; die Wirkung auf das Lackmuspapier gibt einen guten Masstab für dessen Empfindlichkeit ab. — Die wässerige Auflösung des Bleioxydes wird durch Schwefelwasserstoff bräunlich gefärbt; die äusserst geringe Menge des so erhaltenen Schwefelbleies senkt sich langsam zu Boden.

Auch den Ammoniaksalzen gegenüber macht sich die alkalische Wirkung des Bleioxydes geltend. Schüttelt man es mit Salmiaklösung, so wird Ammoniak frei:

$$2\,NH^4\,Cl + Pb\,O = OH^2 + Pb\,Cl^2 + 2\,NH^3.$$

Die kochend filtrirte wässerige Auflösung des Bleioxydes ist geschmacklos und lässt nach völligem Erkalten den geringen Gehalt an letzterem grösstenteils in Form weisser Flocken von Hydroxyd fallen, welche sich unter dem Microscop, zumal im polarisirten Lichte, als zarte Nädelchen erweisen. Giesst man nach längerem Stehen das Wasser klar ab, so enthält es nur noch so äusserst wenig Bleioxyd, dass dieses durch Schwefelwasserstoff nicht mehr angezeigt wird, wohl aber durch die genannten Reagenspapiere; auch erzeugt Schwefelsäure in der Bleioxydlösung eine Trübung.

Bleioxyd löst sich in nicht ganz unerheblicher Menge auf, wenn man es in geschlossenem Rohre mit reinem, ausgekochtem Wasser auf 170° erhitzt; nach dem Erkalten findet sich die Wandung mit weissem Hydroxyd $Pb^3\,O^2\,(OH)^2$ belegt, welches ziemlich fest haftet. Es bildet sich auch in sehr geringer Menge durch längere Berührung von blankem Blei mit lufthaltigem, reinem Wasser; bei längerem Stehen an der Luft entsteht auch Carbonat. Enthält das Wasser Kohlensäure und Salze, so wirkt es auffallend weniger, so gut wie gar nicht auf das Metall, namentlich dann geht sehr wenig Blei z. B. aus Röhren in Wasser über, wenn dieses in fortwährender Bewegung begriffen ist.

Erhitzt man blankes Blei mit frisch ausgekochtem, destillirtem Wasser auf 180°, so bedeckt es sich mit weissem Hydroxyd, während gemeines Quellwasser oder Brunnenwasser unter denselben Umständen das Metall kaum verändert; letzteres erscheint nur angelaufen, aber nicht weiss. Die immerhin sehr geringen Mengen Blei, welche von Wasser aufgenommen werden, das solche Röhren durchströmt, wechseln erheblich nach Umständen. Die Frage, ob durch Bleiröhren geführtes Wasser schädlich sei, ist daher nur für den einzelnen Fall genau zu beantworten.

Vermischt man Bleiessig mit viel Ammoniak, so setzen sich nach einigen Stunden aus der klaren Lösung Krystallnadeln von Bleihydroxyd ab. Ebenso wird dergleichen ausgeschieden, wenn man fein gepulverte Glätte mit starkem Ammoniak einige Stunden in geschlossener Röhre auf 110° erhitzt; selbst bei langsamer Abkühlung nimmt jedoch das Hydroxyd nicht leicht Krystallform an.

Dagegen krystallisirt wasserfreies Bleioxyd, wenn man durch Ammoniak aus Bleiessig gefälltes Hydroxyd mit Ammoniak in geschlossenem Rohre auf dem Wasserbade einen Tag lang erwärmt.

Durch Glycerin und wässerige Lösungen von Dextrin, Gummi, Milchzucker, Traubenzucker und Rohrzucker wird, besonders in der Wärme des Wasserbades, mehr Bleioxyd aufgenommen, als von reinem Wasser. Die Filtrate sind bei Anwendung von Gummi und Rohrzucker farblos und geruchlos, sofern die Einwirkung nur einige Stunden dauert, und das nicht gelöste Oxyd ist bedeckt von einer weissen Schicht einer unlöslichen Verbindung mit vorwaltendem Bleioxyd. Digerirt man Glycerin von 1.20 spec. Gewicht im Wasserbade mit fein geschlämmtem Bleioxyd, so setzt sich beim Erkalten krystallinisches, stark alkalisch reagirendes Hydroxyd am Glase fest. Schüttelt man Bleioxyd bei Wasserbadtemperatur mit Milchzucker oder Traubenzucker in concentrirter Lösung, so erhält man sehr bald ein rotbraunes, nach Caramel riechendes Filtrat.

Das Bleioxyd verbindet sich beim Zusammenschmelzen leicht mit Kieselsäure zu Gläsern (Glasur der Thongefässe). Es löst sich, ungeachtet seiner stark basischen Natur, auch in ätzenden Alkalien, sogar in Ammoniak.

Prüfung. Zum pharmaceutischen Gebrauche dient nur die gemahlene Glätte; beim Zerreiben und Schlämmen nimmt sie leicht Kohlensäure auf. Wenn das Präparat nach dem Anreiben mit Wasser auf Zusatz von Salpetersäure braust, so muss es durch gelindes Glühen von Kohlensäure befreit werden. Diese Lösung prüft man durch Übersättigung mit Ammoniak auf Kupfer und fällt einen andern, verdünnten Teil mit

Schwefelsäure. Die vom Bleisulfat abfiltrirte Flüssigkeit darf beim Eindampfen und Glühen höchstens eine Spur Eisenoxyd hinterlassen.

Manche Glätte enthält nicht unerhebliche Mengen metallischen Bleies, das bei kurzem Kochen der Ware mit Essigsäure zurückbleibt und sich ebenfalls erkennen lässt, wenn man das Oxyd mit Bleizuckerlösung oder mit Kalilauge digerirt. Sehr häufig enthält die Glätte geringe Mengen von Kieselsäure, welche beim Auflösen derselben in Salpetersäure, Abdampfen zur Trockne und Auskochen mit Wasser zurückbleibt. Silber findet sich nur äusserst selten in der Glätte. Bei der Verwendung des Bleioxydes zu Bleiessig (siehe diesen § 134) bleiben die genannten Verunreinigungen, auch die gewöhnlich darin vorkommende Mennige, als unlöslicher Rückstand.

Geschichte. *Μολύβδαινα* bei Dioscorides und Galena bei Plinius bedeuteten bald Glätte, bald Bleiglanz (PbS); ersterer kannte auch die verschiedenen Färbungen der Silberglätte und Goldglätte, welche in den Silberöfen entstehen und war mit ihrer Benutzung zur Pflasterbildung bekannt. Dioscorides gebrauchte bereits den Namen Lithargyrum. Die Anwendung der Glätte zu Glasuren und Glasflüssen war schon im Altertum wohl bekannt. Im Mittelalter hiess die Glätte auch gelegentlich Cerussa citrina.

§ 28. Mennige. — Minium.

Darstellung. Mennige wird fabrikmässig gewonnen durch Erhitzen des Bleies auf mindestens 450°; Bleiglätte und Massicot eignen sich dazu nicht gut, wohl aber das lockere, beim Glühen des Bleiweisses bleibende Oxyd. In kleinerem Masstabe lässt sich sehr schöne Mennige erhalten durch Glühen von Bleisulfat oder Glätte mit Salpeter:

$$3\,PbO + NO^3Na = \underset{\text{Natriumnitrit.}}{NO^2Na} + \underset{\text{Mennige.}}{Pb^3O^4}.$$

Zusammensetzung.

3 Pb	619.2	90.66	oder	2 Pb O	444.8	65.1
4 O	64.0	9.34		Pb O²	238.4	34.9
Pb^3O^4	683.2	100.00		$(PbO)^2PbO^2$	683.2	100.0

oder	3 Pb O	667.2	97.67
	O	16.0	2.33
		683.2	100.00

Sehr häufig entspricht die Zusammensetzung der im grossen dargestellten Mennige nicht genau diesen Zahlen; sie enthält oft erheblich mehr als 65 pC Oxyd.

Dieselbe kann aufgefasst werden als PbO^4Pb^2, wonach sie als Bleisalz einer vierbasischen, allerdings nicht in freiem Zustande bekannten Säure $Pb(OH)^4$ erscheint.

Durch Destillation von Jodmethyl mit Zink lässt sich Zinkmethyl $Zn(CH^3)^2$ darstellen und ebenso auch Zinkäthyl aus Jodäthyl. Mit diesen Zinkverbindungen setzt sich das Bleichlorid in $Pb(CH^3)^4$ und $Pb(C^2H^5)^4$ um; in diesen beiden Flüssigkeiten tritt das Blei ebenso gut vierwertig auf, wie in der Bleisäure $Pb(OH)^4$.

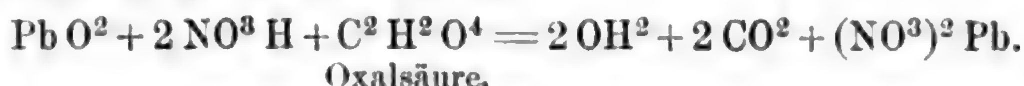
Eigenschaften. Die Mennige ist ein schön rotes Krystallpulver von nahezu 9 spec. Gewicht. Es verdankt seiner Deckkraft vielfache Anwendung zu Anstrichen, zu welchem Zwecke man es mit Leinöl anreibt. Erhitzt zeigt die Mennige dunklere, zuletzt fast schwarze Farbentöne und wird schliesslich unter Entwickelung von 2¹/₃ pC Sauerstoff zu geschmolzenem gelben Oxyd. Lange Zeit dem Lichte ausgesetzt, verblasst sie oberflächlich. Mit Eisessig gibt die Mennige eine farblose, mit Äther und Alcohol mischbare Lösung, aus welcher durch Wasser braunes Hyperoxyd PbO^2 gefällt wird, das sich auch schon bei längerem Stehen der Lösung, rascher in der Wärme, abscheidet.

Durch Salpetersäure wird die Mennige in Nitrat und 34.9 pC Hyperoxyd übergeführt:

$$Pb^3O^4 + 4\,NO^3H = 2\,OH^2 + 2\,(NO^3)^2Pb + PbO^2.$$

Fügt man aber gleichzeitig Oxalsäure, Zucker oder gewisse

andere leicht oxydirbare Körper bei, so wird das Hyperoxyd reducirt, d. h. bei Gegenwart hinreichender Salpetersäure ebenfalls in Nitrat verwandelt:



$$Pb\,O^2 + 2\,NO^3\,H + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C^2\,H^2\,O^4} = 2\,OH^2 + 2\,CO^2 + (NO^3)^2\,Pb.$$

Durch wässeriges Brom und Chlor oder geringere Mengen der entsprechenden Wasserstoffsäuren wird ebenfalls Hyperoxyd abgeschieden:

$$Pb^3\,O^4 + 2\,Br = Pb\,Br^2 + 2\,Pb\,O^2$$

$$Pb^3\,O^4 + 4\,H\,Cl = 2\,OH^2 + 2\,Pb\,Cl^2 + Pb\,O^2.$$

Bei einer grössern Menge Salzsäure wird Chlor frei, aber nicht Hyperoxyd gebildet:

$$Pb^3\,O^4 + 8\,H\,Cl = 4\,OH^2 + 3\,Pb\,Cl^2 + 2\,Cl.$$

Auch bei anhaltendem Kochen mit Ätzlauge wird die Mennige in Lösung gebracht, wenn man z. B. Milchzucker oder Traubenzucker zugibt. Digerirt man sie damit auch nur im Wasserbade, so entwickelt sich Caramelgeruch und die alkalische Flüssigkeit wird rot; bei Anwendung von Rohrzuckerlösung bleibt diese farblos und geruchlos. Auf Jodkaliumlösung wirkt die Mennige unvergleichlich viel weniger als das Bleihyperoxyd (§ 29, S. 101).

Prüfung. Die Mennige muss sich im Wasserbade bis auf einen geringen Rückstand in 20 Teilen Eisessig auflösen und darf auf Zusatz von Ätherweingeist daraus nicht gefällt werden. 5 Teile Minium, 1 Teil Oxalsäure mit 50 Teilen Salpetersäure von 1.185 gekocht und mit 50 Teilen Wasser verdünnt, müssen eine ungefärbte Lösung und nur wenig Rückstand liefern, der zum Teil auch aus Bleioxalat bestehen kann.

Geschichte. Minium bedeutete anfangs wohl ohne Unterschied das rote Bleioxyd und den Zinnober (siehe Geschichte des Zinnobers), so z. B. bei Plinius und Dioscorides. Der erstere warf den Ärzten vor, dass sie aus Unkenntnis statt Cinnabaris indica (Drachenblut) Minium anwendeten. Dieses letztere hielt Plinius für Gift, weil man daraus Quecksilber (Hydrargyrum) darstellen könne. Auch bei den arabischen Schriftstellern des Mittelalters wurde gelegentlich noch ein Stein als Minium bezeichnet, welcher das Quecksilber liefere.

Später blieb der Name dem erstern Präparate, dessen Darstellung aus Bleiweiss im XII. Jahrhundert in Deutschland nicht unbekannt war. Unter den italienischen Einfuhrartikeln in Brügge kam 1380 auch Mennige vor. Ihre geringe Haltbarkeit als Wandfarbe wurde von der mittelalterlichen Kunsttechnik wohl beachtet; auf die damals sehr allgemeine Verwendung der Mennige bei der Ausschmückung von Handschriften bezieht sich der Ausdruck Miniatur.

Scheele hob 1774 hervor, dass bei der Behandlung der Mennige ein schwarzes Pulver zurückbleibe, welches nach Zusatz von Zucker auch noch aufgelöst werde.

§ 29. Bleihyperoxyd. — Plumbum peroxydatum.

Vorkommen. Als *Schwerbleierz*, Plattnerit, finden sich selten pseudomorphe, eisengraue Krystalle dieses Oxydes, von 9.4 spec. Gewicht.

Darstellung. In kleineren Mengen erhält man Bleihyperoxyd, indem man zu Bleiessig unter Umschütteln Bromdämpfe fallen lässt, in grösserem Masstabe durch reichlichen Zusatz einer klaren Chlorkalklösung zu siedender Bleizuckerlösung.

Zusammensetzung.	Pb	206.4	86.6
	2 O	32.0	13.4
	PbO^2	238.4	100.0

Dieses Oxyd kann als Anhydrid der Seite 99 erwähnten Säure $Pb(OH)^4$ betrachtet werden.

Eigenschaften. Dunkel rötlich-braunes Pulver von nahezu 9 spec. Gewicht. Es ist sehr geneigt, seinen Sauerstoff an oxydirbare Körper abzugeben und wirkt trotz des geringen Gehaltes an demselben doch energisch oxydirend und erglüht z. B. beim Vermischen mit manchen organischen Stoffen. Aus einer Auflösung von Jodkalium wird durch damit geschütteltes Bleihyperoxyd Jod in Freiheit gesetzt:

$$2\,KJ + OH^2 + PbO^2 = 2\,KOH + PbO + 2\,J.$$

Das Filtrat reagirt alkalisch und der auf dem Filtrum ausgewaschene Rückstand zeigt sich schliesslich in Salpeter-

säure löslich, während das Bleihyperoxyd von derselben nicht aufgenommen wird. — Bromide werden durch das Hyperoxyd nicht zersetzt.

Aus Manganosalzen vermag das Bleihyperoxyd Manganhyperoxyd abzuscheiden (§ 34).

Mit Wasser und Traubenzucker oder Milchzucker im Wasserbade zusammengestellt, wird das Hyperoxyd zu misfarbigem Oxyd reducirt; bei Anwendung von Rohrzucker bleibt die Zuckerlösung ungefärbt, bei den erstern Zuckerarten wird sie braun. Caramelgeruch tritt in allen diesen Fällen auf. Digerirt man das Hyperoxyd im Wasserbade mit Ätzlauge, so verändert es sich nicht sichtlich, geht aber allmählich in Lösung, wenn man Rohrzucker oder Traubenzucker beifügt; im erstern Falle erhält man ein schwach gelbliches, im zweiten Falle ein dunkelbraunes Filtrat.

Beim Erhitzen verwandelt sich das Bleihyperoxyd in Mennige, hierauf in Oxyd.

Durch Einwirkung der Luft auf eine geschmolzene Mischung von Kaliumhydroxyd und Bleiglätte entsteht Bleihyperoxyd, das mit Kalium verbunden bleibt. Schmilzt man das Hyperoxyd selbst mit Kaliumhydroxyd im Silbertiegel, so entsteht, wie auch schon beim Kochen von Ätzlauge mit Bleihyperoxyd, dieselbe Verbindung, welche man in zerfliesslichen Rhomboëdern $Pb(OH)^2(OK)^2 + 2OH^2$ erhalten kann. Sie mögen als saures Salz der oben (Seite 99) genannten Säure $Pb(OH)^4$ gelten; mit mehr Wasser zerfällt dasselbe sehr bald in Hyperoxyd und Kaliumhydroxyd.

Durch Wasserstoff wird das Bleihyperoxyd schon bei 155° zu Oxyd reducirt; auch das Licht wirkt allmählich in derselben Weise. In Eisessig ist das Hyperoxyd nicht löslich.

Geschichte. Scheele hatte schon gefunden, dass Mennige durch Chlorwasser braun gefärbt, d. h. in Hyperoxyd übergeführt wird.

§ 30. Eisenhydroxyd. — Ferrum oxydatum hydricum fuscum.

Vorkommen. Die Mineralien Eisenglanz, Roteisenstein, Blutstein, Martit sind wasserfreies Eisenoxyd, wasserhaltiges kommt in verschiedenen Formen in der Natur noch mehr und oft massenhaft vor, jedoch am seltensten das Hydrat $Fe^2(OH)^6$ als *Limnit.*

Darstellung. Man erhält dieses dem Thonerdehydrat entsprechende Ferrihydroxyd durch Zersetzung eines Ferrisalzes mit Ammoniak oder Ätzlauge, z. B. aus dem Sulfat:

$$(SO^4)^3 Fe^2 + 6\,NH^3 + 6\,OH^2 = 3\,(SO^4 H^2\, 2\,NH^3) + Fe^2(OH)^6.$$

Ferrisulfat. Ammoniumsulfat.

In Betracht der gallertartigen Beschaffenheit des zu fällenden Hydroxydes muss die Sulfatlösung sowohl als das Ammoniak angemessen verdünnt werden, wodurch auch zugleich eine beträchtlichere Erwärmung der Flüssigkeit beim Zusammenmischen vermieden wird. Man lässt den Niederschlag absitzen, zieht die darüber stehende klare Salzlösung ab, rührt den erstern mit destillirtem Wasser auf, beseitigt dieses nach der Klärung wieder und fährt so fort, bis das Waschwasser nur noch wenig Ammoniumsulfat enthält, worauf der Niederschlag auf einem Colatorium oder Filtrum vollends gewaschen wird, was ohne Anwendung der Wasserluftpumpe oft sehr lange dauert. Hierbei wird das Hydroxyd allmählich bedeutend dichter, so dass man es umstechen muss, um es dem Wasser zugänglicher zu machen. Schliesslich wird es gepresst und bei 30° bis 40° getrocknet.

Zusammensetzung.

2 Fe	112	52.3				
6 O	96	44.9	oder	Fe^2O^3	160	74.8
6 H	6	2.8		$3\,OH^2$	54	25.2
$Fe^2(OH)^6$	214	100.0		$Fe^2O^3\,3\,OH^2$	214	100.0

Eigenschaften. Das Präparat, *Ferrum oxydatum fuscum,* ist ein amorphes, braunes, geschmackloses Pulver, das jedoch

nur bei obigem Verfahren in gewünschter Lockerheit und mit dem vollen Wassergehalte gewonnen wird. Sowohl bei der Fällung aus heisser Lösung, wie auch ganz besonders beim Trocknen in höherer Temperatur entstehen wasserärmere Hydrate, ebenso verliert die Verbindung $Fe^2(OH)^6$, lange Zeit unter Wasser liegend, 3 OH und geht, besonders bei Frostkälte, in krystallinisches rotes Hydrat $Fe^2(OH)^3$ über. Bei tagelangem Verweilen in siedendem Wasser entsteht sogar das Hydrat $(Fe^2O^3)^2OH^2$, *Turgit* der Mineralogen. Diese wasserärmeren Ferrihydroxyde sind in Säuren weit weniger löslich, als das Hydrat $Fe^2(OH)^6$, zum Teil ganz unlöslich. Letzteres verliert, nachdem es in gewöhnlicher Temperatur getrocknet war, bei 100° langsam die Hälfte des Wassers und hinterlässt bei gelindem Glühen in Säuren leicht lösliches Oxyd; heftig geglüht ist es in Säuren schwer löslich. Durch längere Digestion mit Kalilauge wird es wieder löslich. Wenn Ätznatron in dunkler Rotglut in Gusseisen geschmolzen wird, so entsteht das krystallinische Hydroxyd $Fe^2O^2(OH)^2$ oder $Fe^2O^3OH^2$, isomer mit dem *Göthit* oder *Pyrrhosiderit* der Mineralogen.

Das frisch gefällte, leicht getrocknete Hydrat wird mit Leichtigkeit von Säuren aufgenommen, neutralisirt sie aber nicht. Wird 1 Mol. desselben, $Fe^2(OH)^6$, in 6 Mol. H Cl oder NO^3H gelöst, so sind diese neutralen Chloride und Nitrate in concentrirter Lösung imstande, nach und nach noch sehr viel Ferrihydroxyd aufzunehmen (vergl. Eisenchlorid).

Diese Eigenschaft geht jedoch dem auf anderen Wegen, z. B. durch Oxydation von Ferrohydroxyd oder Ferrocarbonat, dargestellten Hydroxyde ab. Es ist demnach anzunehmen, dass die auf verschiedene Weise zu erhaltenden Ferrihydroxyde nicht identische, sondern vermutlich polymere Verbindungen darstellen. Hierauf beruht wohl namentlich die grössere oder geringere Leichtigkeit, mit der sie sich in Säuren auflösen, und die Verschiedenheit der Temperatur, bei welcher sie das Wasser abgeben.

Prüfung. Wichtiger als die Bestimmung des Wassergehaltes, welcher nach obigen Thatsachen leicht ver-

mindert sein kann, ist die Prüfung auf die Löslichkeit des Präparates in mässig verdünnten Säuren. Selbst in Essigsäure muss es sich rasch und vollständig, ohne starkes Aufbrausen lösen; eine geringe Menge Kohlensäure nimmt das Eisenhydroxyd aus der Luft auf, selbst wenn es ganz richtig beschaffen ist. An Wasser gibt das Eisenhydroxyd meist Spuren von Alkalisalzen ab, oder reagirt wohl schon auf befeuchtetem Phenolphtaleïnpapier alkalisch, wenn es mit Natron oder Kali, statt mit Ammoniak gefällt war.

Die Auflösungen in Säuren sind auf Salzsäure, Schwefelsäure und auch auf Ammoniak zu prüfen, welches letztere leicht, selbst von trockenem Eisenoxyd, aufgenommen und zurückgehalten wird. Endlich soll das Präparat auch nicht Eisenoxydul und ausser Eisen nicht andere Metalle enthalten.

Geschichte. Der Name *Crocus martis*, worunter durch das Mittelalter bis in das vorige Jahrhundert rotes Eisenoxyd verstanden wurde, findet sich schon im VIII. Jahrhundert in lateinischen Übersetzungen arabischer Schriften; auch der Blutstein, $Fe^2 O^3$, war damals bekannt. Später legte man besonders dem durch Calcination des Vitriols erhaltenen Oxyde den Namen *Colcothar* oder *Caput mortuum* bei. Alle diese Namen beziehen sich auf wasserfreies Oxyd.

Die Verschiedenheit des Oxyduls und Oxyds wurde zuerst 1777 durch Scheele hervorgehoben und 1807 durch Proust festgestellt.

Crocus martis aperitivus hiess seit Ende des XVII. Jahrhunderts ein hydrathaltiges Eisenoxyd, z. B. bei Stahl.

§ 31. Arsen-Gegengift. — Antidotum arsenici.

Die arsenige Säure verbindet sich begierig mit Eisenhydroxyd zu dem amorphen, basischen Salze $(As O^3 Fe)^2$ $3 Fe^2 O^3 + 5 OH^2$, das in feuchtem Zustande dem Eisenhydroxyd ähnlich, beim Trocknen eine schwarze Masse darstellt, welche ein gelbes Pulver gibt.

Dasselbe entsteht, wenn z. B. essigsaures Eisenoxyd mit arsenigsaurem Natrium oder mit arseniger Säure in wässeriger Lösung zusammengebracht wird, aber auch, wenn statt eines Eisensalzes nur das Hydroxyd vorhanden ist.

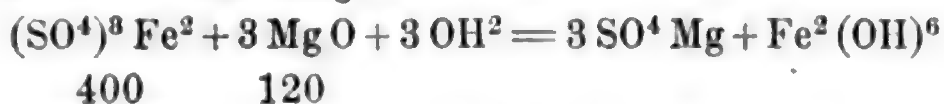
Bunsen und Berthold zeigten 1834, dass arsenige Säure durch einen Überschuss von frisch gefälltem Eisenhydroxyd vollständig in jene in mässig verdünnten Säuren unlösliche Verbindung übergeführt und daher unschädlich gemacht wird. Auch Salze und freie Alkalien hindern die Bildung des Niederschlages nicht, so dass Bunsen und Berthold das Eisenoxydhydrat als Gegengift bei Arsenikvergiftung empfahlen. Die Wirkung des Hydrates ist nur dann sicher und augenblicklich, wenn es seinen vollen Wassergehalt besitzt, amorph ist und in reichlicher Menge gegeben wird; es darf also nicht lange aufbewahrt und weder höherer Temperatur, noch dem Froste ausgesetzt gewesen sein. Richtig beschaffen verbindet es sich nicht nur mit gelöster, sondern auch mit feinpulverig dargebotener arseniger Säure. Da sich jene Veränderungen, welche die Wirksamkeit dieses Gegengiftes beeinträchtigen, der Beobachtung leicht entziehen, so müsste dasselbe in den seltenen Fällen, wo es zur Anwendung kommen soll, jedesmal frisch bereitet werden können, was thatsächlich unausführbar ist.

Seit 1846 wurde man darauf aufmerksam, dass der leicht geglühten Magnesia ebenfalls das Vermögen zukommt, gelöste arsenige Säure aufzunehmen und mit derselben eine unlösliche Verbindung einzugehen. Auch das officinelle Magnesiumcarbonat entzieht, obwohl ziemlich langsam, der Arsenigsäurelösung bei öfterem Schütteln alles Arsen.

Der Apotheker Joseph Fuchs in Wien verband die Wirkung des Eisenhydroxyds und der Magnesia, indem er 1850 empfahl, einer Auflösung von Ferrisulfat im Augenblicke des Bedarfes Magnesia zuzusetzen und nun das Gemenge von Eisenhydrat, Magnesiumsulfat und Magnesia als Gegengift nehmen zu lassen. Hierdurch werden freie arsenige Säure und Arsensäure in unlösliche Verbindungen übergeführt und auch ebenso gut aus ihren Salzen abgeschieden. Man verdünnt

48 Teile Ferrisulfatlösung von 1.429 spec. Gewicht mit 120 Teilen möglichst kaltem Wasser, reibt 7 Teile Magnesia mit 120 Teilen Wasser zum Brei an und fügt allmählich unter Abkühlung und kräftig schüttelnd die Magnesia der Eisenlösung bei. Würde man Temperaturerhöhung eintreten lassen, so könnte das Eisenhydroxyd in jene oben erwähnten, weniger rasch wirkenden Formen überzugehen beginnen. Wenn entsprechende Mengen Eisenflüssigkeit und Magnesiabrei getrennt vorrätig gehalten werden, so kann die Mischung in bester Beschaffenheit jeden Augenblick dargestellt werden.

Nach der Gleichung:



$$(SO^4)^3 Fe^2 + 3 Mg O + 3 OH^2 = 3 SO^4 Mg + Fe^2 (OH)^6$$

400 120

werden 23.33 Ferrisulfat durch 7 Teile Magnesia zerlegt; jene Menge ist nach § 156 enthalten in 62.7 Teilen Ferrisulfatlösung. Da nur 48 Teile davon genommen werden, so ist ein grosser Überschuss von Magnesia in dem Gemenge vorhanden, was für die beabsichtigte Verwendung zweckmässig erachtet werden muss.

§ 32. Wasserlösliches Ferrihydroxyd.
(Ferrum oxydatum dialysatum, Ferrum oxychloratum.)

Unter den verschiedenen Formen, in denen das Ferrihydroxyd auftreten kann, gibt es auch wasserlösliche. Eine solche bildet sich z. B., wenn man das nach § 30, S. 103 gefällte Hydroxyd in Essigsäure gelöst auf 100° erwärmt. Die Lösung schmeckt alsdann nicht mehr tintenartig und auf Zusatz von concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure fällt das Hydroxyd nieder. Auf porösem Porzellan getrocknet, stellt es einen braunen Firnis dar, der mit Wasser eine im durchgelassenen Lichte klare, im zurückgeworfenen Lichte trübe, rotbraune Flüssigkeit gibt. In einfachster Weise erhält man dieselbe Hydroxydlösung, wenn Ferriacetatlösung (§ 146) mit 5 Teilen Wasser verdünnt der Dialyse unterworfen wird.

Wie das Eisenchlorid, ist auch das Nitrat, nicht das Ferri-

acetat, imstande, noch mehr Ferrihydroxyd aufzunehmen; wird eine solche Lösung monatelang dem Sonnenlichte ausgesetzt oder in geschlossenem Rohre einige Tage auf 100° erhitzt, so scheidet sich auf Zusatz von Salzen oder Mineralsäuren ein Niederschlag aus, welcher auf unglasirtem Porzellan zu schwarzen Schuppen des Hydroxydes $Fe^2O^3 + OH^2$ eintrocknet, die sich in Wasser, nicht aber in starken Säuren auflösen lassen.

Wird frisch gefälltes Eisenhydroxyd nach und nach bis zur Sättigung in Eisenchloridlösung eingetragen und die bis auf einen Gehalt von 5 pC fester Substanz verdünnte Flüssigkeit auf einen Dialysator gebracht, so geht vorzugsweise Salzsäure und nur wenig Eisenchlorid durch das Pergamentpapier; auf demselben bleibt eine dunkelrote Flüssigkeit, die im wesentlichen eine wässerige Auflösung von Ferrihydroxyd darstellt, welcher die letzten Spuren von Chlorwasserstoff nicht entzogen werden können. — Statt Eisenoxyd in die Chloridlösung einzutragen, kann man auch die letztere solange mit geringen Mengen Ammoniak oder besser mit Soda versetzen, als das ausgefällte Ferrihydroxyd sich beim Umschütteln willig auflöst; treibt man die Sättigung der Flüssigkeit mit Hydroxyd auf das äusserste, so zeigt sich das Product schliesslich sehr geneigt, dasselbe wieder fallen zu lassen.

Immerhin erhält man nur Flüssigkeiten mit einigen wenigen Procenten Eisengehalt, aber schon bei 1 pC von sehr tief roter Farbe, von geringem, herbem, nicht unangenehmem Geschmacke und vollkommener Klarheit selbst in auffallendem Lichte. Durch Erhitzen oder Zusatz von Essigsäure werden dieselben nicht dunkler rot und bleiben klar.

Eine solche Eisenlösung ist klar mischbar mit Alcohol, Glycerin, Bromwasser, Chlorwasser und lässt sich auch ohne Trübung kochen und zur Trockne eindampfen. Erwärmt man die Eisenlösung tagelang bei der Temperatur des Wasserbades in geschlossener Flasche, so wird sie allmählich im zurückgeworfenen Lichte undurchsichtig, behält aber im durchgehenden Lichte ihre vollkommene Klarheit und wird hell braunrot.

Man kann diese Veränderung leicht so weit treiben, dass die Hydroxydlösung im auffallenden Lichte schon in Schichten von nur wenigen Millimetern Dicke undurchsichtig ist, aber im durchfallenden Lichte immer noch, selbst bei weit mächtigeren Schichten, durchsichtig bleibt. Dieselbe ist sehr gut filtrirbar und lässt sich mit destillirtem Wasser ohne Trübung verdünnen, sowie man aber gemeines Quellwasser oder irgend eine der hiernach aufgezählten Substanzen beifügt, so scheidet sich alles Hydroxyd ab. Der geringste Anstoss genügt also hierzu, so dass trotz der Klarheit und Filtrirbarkeit der Flüssigkeit das Hydroxyd darin nicht mehr im eigentlichen Sinne als aufgelöst zu betrachten ist.

Bleibt die dialysirte, anfangs klare Auflösung des Ferrihydroxydes längere Zeit in der Temperatur des Wasserbades stehen, so beginnt das erstere endlich sich abzuscheiden.

Wird eine durch anhaltendes Verweilen im Wasserbade für das auffallende Licht trübe gewordene Eisenhydroxydlösung in dünner Schicht bei sehr gelinder Wärme eingetrocknet, so bleiben Schuppen zurück, welche in Wasser löslich sind, während die ursprüngliche, auch im auffallenden Lichte klare Lösung beim Eindampfen einen im Wasser nicht löslichen Rückstand gibt. Dieses eingetrocknete Hydroxyd, sei es löslich oder nicht, gibt beim Erhitzen im Glasrohr saure Dämpfe, in denen sich Salzsäure nachweisen lässt, da es unmöglich ist, die letzte Spur derselben durch Dialyse zu beseitigen. Eisenhydroxydlösung, aus welcher durch Silbernitratlösung kein Chlorsilber gefällt wird, kann sich doch noch stark chlorhaltig zeigen, wenn man das Hydroxyd durch Ammoniak abscheidet und das von letzterem befreite Filtrat untersucht. Anorganische Säuren in alcoholischer oder wässeriger Lösung fällen das Hydroxyd aus seiner wässerigen Lösung, ebenso die meisten organischen Säuren, selbst Ameisensäure. Baldriansäure, Salicylsäure, Eisessig, sowie auch verdünnte Essigsäure und Milchsäure mischen sich hingegen klar mit der Eisenlösung, verhindern jedoch nicht die Fällung durch andere Säuren. Gerbsäure färbt die Eisenlösung sehr dunkel-

braun, durchaus nicht blauschwarz und erzeugt keine oder nur eine gallertartige Fällung. Auch durch Gummilösung, nicht durch kalt bereiteten Salepschleim, wird das Ferrihydroxyd gefällt. Ebenso wirkt der Zusatz von Aceton, während die mit Alcohol verdünnte Eisenlösung durch Äther nicht getrübt wird.

Ammoniak und die fixen Alkalien, sowie die meisten in Alcohol oder Wasser gelösten Salze, sogar das Eisenchlorid veranlassen die Abscheidung des Ferrihydroxydes; doch ist dieses nicht der Fall bei Anwendung einer Auflösung von Silbernitrat, Quecksilbercyanid oder Sublimat. Selbst die gesättigte Auflösung des letztern in absolutem Alcohol mischt sich ohne Trübung mit der Ferrihydratlösung.

Dagegen vermögen viele feste Körper, die man mit der Auflösung des Hydroxydes schüttelt, dessen Abscheidung herbeizuführen, z. B. Calciumcarbonat, Gyps, Baryumcarbonat, geglühtes Eisenoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd, Zinkoxyd, ja selbst mit Wasser zu Brei zerriebenes Filtrirpapier.

Da schon die geringste Menge Magnesiumsulfat imstande ist, aus der Ferrihydratlösung das Hydroxyd abzuscheiden, so wäre zu erwarten, dass dieses nun bei Gegenwart von arseniger Säure sich derselben bemächtigen würde, wie das gewöhnliche Ferrihydroxyd. Wenn man aber dialysirte Ferrihydroxydlösung, Magnesiumsulfat und eine wässerige Auflösung von arseniger Säure zusammenschüttelt, so findet man letztere im Filtrat. Das dialysirte Ferrihydroxyd in wässeriger Lösung kann daher das „Arsengegengift“ § 31 nicht ersetzen.

Schwefelwasserstoff scheidet aus der Hydroxydlösung einen Teil des Eisens als Schwefeleisen ab, vollständig erfolgt die Fällung durch Schwefelammonium.

Salicylsäure, sulfocyansaures Kalium (Rhodankalium), rotes und gelbes Blutlaugensalz rufen in der Hydroxydlösung schleimige Fällungen, doch keineswegs die für die Ferrisalze characteristischen Färbungen hervor; erst auf Zusatz von Salzsäure zeigen sich diese, besonders wenn man zuvor durch Erwärmung die Klärung der Flüssigkeit herbeiführt.

Die in der einen oder andern Art dargestellten wässerigen

Ferrihydroxydlösungen, mag man sich nun das Hydroxyd als wirklich gelöst oder nur in der Flüssigkeit schwebend, vorstellen, verhalten sich, wie obige Thatsachen zeigen, sehr viel anders als die Auflösungen der Ferrisalze.

Geschichte. Schon zur Zeit von Wenzel und Scheele, um das Jahr 1780, war es wohl bekannt, dass Gummi, Eiweiss und andere nichtflüchtige, organische Substanzen die Fällung der Ferrisalze durch Alkalien verhindern, also eigentlich das Hydroxyd löslich machen.

Péan de Saint-Gilles stellte 1855 zuerst lösliches Ferrihydroxyd durch Zersetzung des Acetates dar und Graham 1861 durch Dialyse. Das Eisensaccharat wurde 1866 von Fleischer in Dresden in die arzneiliche Praxis eingeführt, das dialysirte Ferrihydroxyd 1867 durch Apotheker Wagner in Pest.

§ 33. Lösliches, zuckerhaltiges Ferrihydroxyd. — Ferrum oxydatum saccharatum.

Manche, besonders nichtflüchtige organische Stoffe, z. B. Zucker, Gummi, Weinsäure, Citronsäure, auch Glycerin, verhindern die Fällung des Eisenhydroxydes aus den Lösungen der Ferrisalze, wenn man diese mit Ammoniak, Natron oder Kali versetzt.

Die in Wasser lösliche *Verbindung des Eisenhydroxyds mit Zucker* lässt sich in folgender Art erhalten. Eine Mischung von 10 Teilen Eisenchloridflüssigkeit von 1.445 spec. Gewicht (15 pC Metall enthaltend) und 5 Teile Zucker gelöst in 5 Teilen Wasser wird nach und nach mit 12 Teilen Natriumcarbonat ($CO^3Na^2 + 10\,OH^2$) in 24 Teilen Wasser versetzt und durch Umrühren möglichst von Kohlensäure befreit, worauf man den Brei durch 5 Teile Natronlauge (1.33 spec. Gewicht) wieder auflöst, mit destillirtem Wasser auf 100 Teile verdünnt und mit Kohlensäure sättigt. Das hierdurch abgeschiedene Eisensaccharat bringt man mit Hülfe von Wasser auf ein Colatorium und wäscht es zweimal mit je 150 Teilen destillirtem Wasser aus. Nachdem dieses abgelaufen ist, setzt man dem Nieder-

schlage 12 Teile gepulverten Zucker zu, dampft den Brei zur Extractconsistenz ein und bringt ihn in gelinder Wärme, auf Glastafeln oder Porzellanplatten ausgebreitet, zur Trockne. Das hellbraune Präparat gibt mit Wasser eine rotbraune, neutrale Auflösung von rein süssem Geschmacke, lässt jedoch nach längerem Stehen das Eisenoxyd fallen, ebenso auch auf Zusatz von Säuren und Haloïdsalzen; beim Erhitzen der Eisenlösung für sich wird das Hydroxyd gleichfalls abgeschieden. Mit wenig Weingeist verdünnt, hält sich die Lösung ziemlich lange. Eine solche, durch Vermittelung des Zuckers zustande gekommene Auflösung von Eisenhydroxyd wird durch mehrere Reagentien nicht verändert, welche in den Ferrisalzen bezeichnende Reactionen geben. Ferrocyankalium und Kaliumsulfocyanat wirken erst nach Zusatz einer Mineralsäure, Gerbsäure gibt nicht die blauschwarze Färbung, ätzende Alkalien schlagen das Eisenhydroxyd nicht nieder. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen hingegen Schwefeleisen, doch nicht bei grosser Verdünnung. Ein in Wasser gut lösliches, über Schwefelsäure getrocknetes Präparat enthält ungefähr 14 pC Wasser, mit dessen Austritt bei 100° auch die Löslichkeit verloren geht. Es scheint, dass 2 Molecüle Eisenhydroxyd durch 1 Molecül Rohrzucker löslich gemacht werden, dass also vielleicht eine Verbindung von folgender Zusammensetzung besteht: $C^{12}H^{16}Fe^2O^{11} + Fe^2(OH)^6 + 6\,OH^2$. Dieses *Eisensaccharat* würde 14 pC Wasser enthalten und beim Glühen 41.5 pC Eisenoxyd geben.

Um den Eisengehalt eines derartigen Präparates zu bestimmen, löst man es in Wasser auf, fügt Kochsalz bei, worauf bei Siedehitze in kurzer Zeit die Ausscheidung des Hydroxydes $Fe^2(OH)^6$ in unlöslicher Form erfolgt. Mit diesem verfährt man, wie bei Ferrocarbonat (§ 160) angegeben.

Eine andere Probe wird verkohlt, mit Wasser ausgekocht und das Filtrat auf Natron und Chlornatrium geprüft; ersteres fehlt wohl nie gänzlich und begünstigt auch die Löslichkeit des Präparates.

Wenn das Eisensaccharat mit Syrup digerirt wird, so löst

es sich zu einer klaren Flüssigkeit, *Syrupus ferri oxydati solubilis,* auf, welche einen nur unerheblichen Eisengeschmack darbietet. Mit der Zeit scheidet sich das Hydroxyd daraus ab, bleibt aber sehr lange in der Flüssigkeit schwebend. Um den Syrup in dieser Richtung zu prüfen, verdünnt man ihn mit 5 Teilen Wasser und lässt ihn einige Stunden bei 40° bis 50° stehen, worauf sich das Hydroxyd zu Boden senkt, wenn es in die unlösliche Form zurückzugehen begonnen hatte. Wenn jedoch frischer, richtig beschaffener Syrup mit 20 Teilen Wasser oder mehr verdünnt wird, so trübt er sich bald durch Ausscheidung von Hydroxyd.

Geschichte. Vergl. § 32, S. 111.

§ 34. Manganhyperoxyd. — Manganum peroxydatum.

Vorkommen. Reines Manganhyperoxyd findet sich in Nassau, Hessen, Thüringen (Ilmenau), Sachsen (Johanngeorgenstadt), am Harz, in Mähren u. s. w. als *Pyrolusit* oder *Weichbraunstein.* Derselbe krystallisirt, sehr gewöhnlich pseudomorph, in Säulen des rhombischen Systems; härtere, hellere, kürzere Prismen werden als *Polianit* unterschieden. Ausserdem findet sich der Pyrolusit oft massenhaft auch faserig und dicht; er wird in letzterem Falle gewöhnlicher als *Braunstein* bezeichnet.

Grauer Braunstein, oft in krystallisirter Form als *Manganit,* Manganhydroxyd $Mn^2O^3OH^2$ oder $Mn^2O^2(OH)^2$, sowie der immer amorphe *Psilomelan* sind gewöhnliche Begleiter des Pyrolusits und Braunsteins. Der Psilomelan besteht zum grossen Teil aus Manganverbindungen des Baryums oder Kaliums, entspricht aber vielleicht in reinster Form der Formel $MnO\ MnO^2 + OH^2$. Sehr häufig ist der Braunstein, von fernern Manganerzen abgesehen, auch mit andern Mineralen vermischt.

Deutschland fördert jährlich etwa 35 Millionen kg Braunstein der verschiedenen Sorten, sehr beträchtliche Mengen der besten liefert Hessen-Nassau.

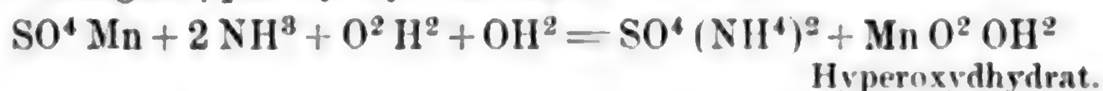
In der nähern und weitern Umgebung von Giessen, besonders in der Lindener Mark, zu Leisa bei Battenberg, bei Friedberg, Wetzlar, bis Limburg an der Lahn, auch im Spessart gibt es eine grosse Zahl kleiner Gruben auf Braunstein. Die Manganerze, zum Teil manganreiche Eisensteine, finden sich in Nestern oder Lagern, letztere z. B. in der Lindener Mark von wenigen Fuss bis zu einigen Klaftern Mächtigkeit in sehr geringer Tiefe in eisenschüssigem Thon, so dass nur Tagbau stattfindet. Manche Stücke enthalten über 90 pC Hyperoxyd; man stellt je nach Verlangen eine Ware von bestimmtem Gehalte, 50 bis 90 pC. her.

In neuerer Zeit ist sehr viel Braunstein aus Huelva am Golf von Cadiz, dann auch aus dem Caplande und von Neu-Seeland ausgeführt worden.

Die an Bord des „Challenger" 1875 unternommenen Sondirungen im Ocean, z. B. zwischen den Azoren und den Bermudas und im Stillen Ocean unweit Australien, lehren, dass Braunsteinknollen auf dem Meeresgrunde sehr häufig vorkommen, an andern Stellen hingegen scheint Mangancarbonat abgelagert zu sein. Quarzgerölle in Küstenflüssen von Venezuela, im Nil unweit Syene, auch am Congo zeigen sich mit Manganhyperoxyd überzogen.

Dieser weiten Verbreitung von Manganverbindungen entspricht es, dass sich dergleichen auch im Mineralwasser, z. B. in demjenigen von Reipertsweiler im Unter-Elsass, sowie ferner in der Asche mancher Pflanzen finden.

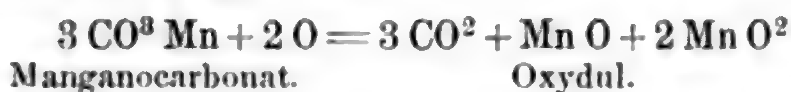
Bildung. Manganhyperoxyd lässt sich künstlich darstellen durch Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd zu einer angesäuerten, verdünnten Lösung von Manganosalz. Neutralisirt man nach kurzer Digestion mit Ammoniak, so fallen schwarze Flocken von Manganhyperoxydhydrat nieder, z. B.:



$$SO^4\,Mn + 2\,NH^3 + O^2\,H^2 + OH^2 = SO^4\,(NH^4)^2 + \underset{\text{Hyperoxydhydrat.}}{Mn\,O^2\,OH^2}$$

Ferner wird aus Manganosalz durch Chlorkalklösung das Hydrat $(Mn\,O^2)^2\,OH^2$ gefällt und Hyperoxyd lässt sich gleich-

falls erhalten durch Behandlung des Manganoxydes Mn^2O^3 (*Braunit*) oder des Manganomanganites $Mn^2O^3MnO = Mn^3O^4$ (*Hausmannit*) mit Salpetersäure, sowie durch Erhitzen des Manganocarbonates auf 300°:



$$\underset{\text{Manganocarbonat.}}{3\,CO^3Mn} + 2\,O = 3\,CO^2 + \underset{\text{Oxydul.}}{MnO} + 2\,MnO^2$$

Das Manganoxydul kann leicht durch verdünnte Säure weggenommen werden.

Zusammensetzung des Hyperoxyds:

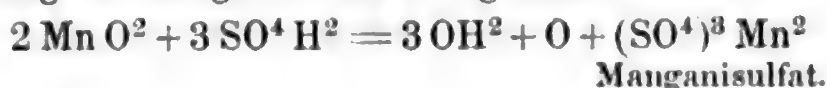
Mn	55	63.2
2 O	32	36.8
MnO^2	87	100.0

Eigenschaften. Pyrolusit und Polianit sind eisengrau, fast metallglänzend, von 4.7 bis 5.1 spec. Gewicht, ein schwarzes, abfärbendes Pulver gebend. Pyrolusit ist ungefähr von der Härte des Steinsalzes, Polianit beinahe so hart wie Quarz. Der Pyrolusit scheint aus Polianit oder Manganit hervorgegangen zu sein. Das künstlich dargestellte Hyperoxyd ist ein zartes, schwarzes oder braunschwarzes Pulver, das auf nassem Wege erhaltene enthält Wasser.

Erhitzt man das Manganhyperoxyd zum Rotglühen, so verliert es 12.3 pC Sauerstoff und lässt braunes oder rotbraunes Oxyduloxyd zurück: $3\,MnO^2 = Mn^2O^3MnO + 2\,O$. — 11.7 g Hyperoxyd geben unter diesen Umständen 1 Liter Sauerstoff bei 0° und 760 mm Barometer.

Im Kohlentiegel heftig geglüht, verliert der Pyrolusit 18.4 pC Sauerstoff und hinterlässt Oxydul MnO. Obschon so sehr viel reicher an Sauerstoff als das Bleihyperoxyd gibt doch das Manganhyperoxyd in der Kälte weit schwieriger Sauerstoff ab als das Bleihyperoxyd.

Von concentrirter Schwefelsäure wird Manganhyperoxyd in der Kälte nicht angegriffen, aber bei längerer Digestion im Wasserbade, rascher bei 100 bis 140°, unter Sauerstoffentwickelung in Manganisulfat übergeführt:



$$2\,MnO^2 + 3\,SO^4H^2 = 3\,OH^2 + O + \underset{\text{Manganisulfat.}}{(SO^4)^3Mn^2}$$

Die Auflösung erscheint im Tageslicht sehr stark und schön violett, bei künstlicher Beleuchtung mehr braunrot; erhitzt man sie auf 160° und höher, so entfärbt sie sich unter Sauerstoffentwickelung: $(SO^4)^3 Mn^2 = SO^3 + 2 SO^4 Mn + O$
Manganosulfat.

Auf Zusatz von Wasser geht die violette Farbe des Manganisulfates unter Sauerstoffentwickelung in blasses Rot, vermutlich von einer Spur Übermangansäure herrührend, über.

Das Manganhyperoxyd löst sich bei Gegenwart leicht oxydirbarer organischer Körper schon in verdünnten Säuren auf, z. B. in Schwefelsäure unter Vermittelung der Oxalsäure:

$$\text{(I)}\quad Mn O^2 + C^2 H^2 O^4 + SO^4 H^2 = 2 OH^2 + CO^2 + SO^4 Mn$$

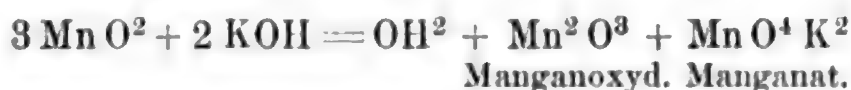
Mit erwärmter Salzsäure entwickelt das Hyperoxyd Chlor:

$$\text{(II)}\quad Mn O^2 + 4 H Cl = 2 OH^2 + Mn Cl^2 + Cl^2$$

In der Kälte entsteht vermutlich Tetrachlorid, welches erst in der Wärme Chlor ausgibt:

$$Mn O^2 + 4 H Cl = 2 OH^2 + Mn Cl^4 \text{ und } Mn Cl^4 = Mn Cl^2 + Cl^2.$$

Das Tetrachlorid kann nicht isolirt werden, wohl aber das Dichlorid $Mn Cl^2 + 4 OH^2$. — Das Hyperoxyd ist das einzige der zahlreichen Manganerze oder Manganoxyde, welches in schmelzendes Kaliumhydroxyd eingetragen ohne weiteres Mangansäuresalz liefern kann:



$$3 Mn O^2 + 2 KOH = OH^2 + Mn^2 O^3 + Mn O^4 K^2$$
Manganoxyd. Manganat.

Die grüne Schmelze gibt das Manganat an Wasser ab, worin es alsbald in Kaliumpermanganat, Hyperoxyd und Kali zerfällt, besonders wenn man ansäuert:

$$3 Mn O^4 K^2 + 2 OH^2 = 4 KOH + Mn O^2 + Mn O^4 K$$
Permanganat.

Letzteres löst sich mit roter Farbe auf.

$Mn O^2$ lässt sich als Anhydrid der in § 103 erwähnten Säuren $Mn^2 O^5 H^2$ und $Mn^5 O^{11} H^2$ betrachten, welche nicht in freiem Zustande, sondern nur in einigen Salzen bekannt sind.

Prüfung. Braunstein wird häufig zur Darstellung von Sauerstoff verwendet, wobei organische Stoffe sich entzünden würden. Auf derartige Beimischungen wird das Hyperoxyd durch Glühen einer kleinen, mit Sorgfalt auszuwählenden Durchschnittsprobe untersucht; man überzeugt sich, dass weder Verbrennung eintritt, noch Kohlensäure entwickelt wird. Zum Zwecke der Bereitung des Sauerstoffes wird das Manganhyperoxyd häufig in der Art benutzt, dass man es mit Kaliumchlorat (siehe dieses) vermischt und glüht. In diesem Falle ganz besonders könnte die Gegenwart von organischen Stoffen zu gefährlichen Explosionen führen. Dasselbe gilt auch im höchsten Grade mit Bezug auf Schwefelantimon, welches schon in der Kälte beim Zusammenreiben mit Kaliumchlorat verpufft. Die spec. Gewichte des Schwefelantimons und des Braunsteins fallen nahe zusammen und ebenso die Farbe beider Körper, so dass Verwechselung und Vermischung derselben schon vorgekommen ist und Unglücksfälle zur Folge hatte. Schwefelantimon würde durch Schwefelwasserstoff in der Lösung gefunden werden, welche man durch Kochen des betreffenden Braunsteins mit Salzsäure erhält.

Sehr häufig enthält der Braunstein Calciumcarbonat, das sich beim Schütteln desselben mit Wasser und Zusatz von verdünnter Salpetersäure zu erkennen gibt.

Die Wertbestimmung des Braunsteins, d. h. die Ausmittelung seines Gehaltes an Hyperoxyd, kann in sehr verschiedener Art, sowohl durch Gewichtsanalyse, als auch auf volumetrischem Wege geschehen. Von grösster Wichtigkeit ist in jedem Falle die Herstellung einer auf das feinste gepulverten Probe, welche zuverlässig die durchschnittliche Beschaffenheit der Ware darstellt. Die Gewichtsanalyse gründet sich auf die obige Zersetzungsgleichung (I), aus welcher sich ergibt, dass 2.966 g Hyperoxyd, bei Gegenwart von Schwefelsäure mit Oxalsäure zusammengebracht, die Entwickelung von 3.00 g Kohlensäure veranlassen. Würde man also statt 2.966 g dreimal weniger Braunstein in Arbeit nehmen, so müssten diese 0.989 g durch die Zersetzung einen Gewichtsverlust von 100 cg ergeben,

wenn das Mineral reines trockenes Hyperoxyd wäre. Ist dieses nicht der Fall, so wird durch die Anzahl Centigramme der Procentgehalt an Hyperoxyd ausgedrückt. Aus practischen Gründen ist es jedoch besser, 2.966 der durch Trocknen bei 120° von hygroscopischem Wasser befreiten Ware zu nehmen. Die den Verlust an Kohlensäure ausdrückenden Centigramme durch 3 dividirt stellen dann ihren Procentgehalt dar. Man gibt die Probe mit 35 cc Wasser in ein Gläschen, dessen durchbohrter Kork ein weiteres (a) und ein engeres Rohr (b) trägt. Durch die mit kleinen Bimssteinsplittern gefüllte Röhre (a) giesst man 5 ccm concentrirte Schwefelsäure, um zunächst etwaige Carbonate zu zersetzen und die Kohlensäure durch die Erhitzung der Flüssigkeit grösstenteils auszutreiben. Um jene vollends zu beseitigen, saugt man an dem mit einem Kautschukschlauche versehenen Röhrchen (b), welches beinahe auf den Grund der Zersetzungsflasche reicht, Luft durch diese. Bei dem für pharmaceutische Zwecke vorzugsweise zu wählenden Pyrolusit darf ein Carbonatgehalt nicht vorkommen. 2.966 g Hyperoxyd entsprechen 4.3 g Oxalsäure, welche in ein Glasröhrchen (c) von solcher Form gewogen werden, dass letzteres aufrecht in der Zersetzungsflasche steht, während man sie wägt, wobei das Rohr (b) verstopft bleibt. Nunmehr wird der ganze Apparat gewogen, dann so geneigt, dass (c) umstürzt, worauf die Zersetzung beginnt und durch vorsichtige Erwärmung und Umschütteln zu Ende geführt wird. Nach dem Erkalten wird die Kohlensäure in der Flasche durch Saugen entfernt, der Gewichtsverlust ausgemittelt und daraus der Gehalt abgeleitet.

Durch Massanalyse lässt sich der Hyperoxydgehalt am zuverlässigsten auf Grund der auf Seite 116 angeführten Zersetzungsgleichung (II) bestimmen. Bringt man Manganhyperoxyd mit Salzsäure und (überschüssiger) Jodkaliumlösung zusammen, so wird letztere zum Teil durch das Chlor zersetzt und das ausgeschiedene Jod bleibt mit gelbbrauner Farbe in Auflösung. Für jedes Atom Chlor wird ein Atom Jod verdrängt und dieses lässt sich vermittelst Natriumthiosulfat (siehe § 71) messen.

Man kocht 0.435 g Braunstein mit 8 g concentrirter Salzsäure und leitet das Chlor in eine Jodkaliumlösung, welche 34 g im Liter enthält. Wenn die Chlorentwickelung aufhört, leert man die Flüssigkeit in eine grössere Flasche, kocht das Mineral nochmals mit frischer Salzsäure und fängt die Dämpfe wieder in Jodkaliumlösung auf, welche sich gelb färbt, solange noch Chlor übergeht. Der jodhaltigen Flüssigkeit wird Zehntelnormal-Auflösung von Natriumthiosulfat (24.8 g im Liter) zugesetzt, bis vollständige Entfärbung eintritt. Die Anzahl der dazu erforderlichen Cubik-Centimeter drückt den Procentgehalt des Braunsteins aus.

Wenn man Eisenoxydul enthaltende Braunsteinsorten nach der soeben erwähnten Methode prüft, so wird ein entsprechender Anteil des Chlors zur Oxydation des Eisenoxyduls verbraucht und durch diese Analyse nicht gefunden. Zu practischen Zwecken kommt dieser Umstand insofern weniger in Betracht, als es sich beim Braunstein meist eben darum handelt, zu wissen, wie viel Chlor er zu entwickeln vermag.

In der Grossindustrie finden Manganerze von 50 bis gegen 90 pC Hyperoxyd Verwendung; im pharmaceutischen Laboratorium sollte reiner Pyrolusit oder doch nur solche Braunsteinsorten genommen werden, welche mindestens 70 pC Hyperoxyd enthalten.

Geschichte. Durch Manganoxyd violettrote Gläser und Hieroglyphen werden in altägyptischen Denkmälern getroffen, auch gibt Plinius an, dass Magnesia, worunter Manganerze zu verstehen sind, bei der Glasbereitung diene. Er verwechselte damit auch wohl den als Magnes bekannten Magneteisenstein. Im XIII. Jahrhundert verstand Albertus Magnus unter dem Namen Magnesia den Braunstein. Dieser letztere Ausdruck findet sich bei Basilius Valentinus im XV. Jahrhundert und im folgenden die Bezeichnungen Mangadesum, Manganesa, Manganense. Die Manganerze wurden zu den Eisenerzen gezählt, bis Pott 1740 zeigte, dass sie nicht wesentlich Eisen enthalten und Scheele 1774 die Eigentümlichkeit des ihnen zu Grunde liegenden Metalles feststellte. Dieses wurde durch

Gahn im gleichen Jahre reducirt. Die reichhaltigen Lager von zum grossen Teil sehr guten Manganerzen in der Lindener Mark bei Giessen sind erst seit 1841 zur Verwertung gelangt; nach 1860 ist die Ausbeutung bedeutend zurückgegangen, zum Teil wegen überseeischer Concurrenz, zum Teil, seit 1867, wegen der Wiederbelebung des Braunsteins in den Fabriken (vergl. bei Chlorkalk).

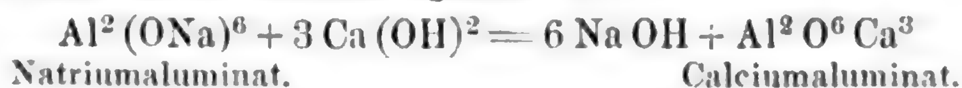
§ 35. Aluminiumhydroxyd, Thonerdehydrat. Aluminium hydricum.

Vorkommen. Klinorhombische Krystalle des Hydrates $Al^2(OH)^6$ oder $Al(OH)^3$ kommen als *Hydrargyllit* und faserige Formen desselben als *Gibbsit* hier und da in der Natur vor. Der noch seltenere *Diaspor* $Al^2O^2(OH)^2$ stellt ein Anhydrid des ersteren dar. In grossen Mengen ist dagegen eisenhaltiges Aluminiumhydroxyd (§ 164) als *Beauxit* verbreitet.

Bildung. Durch Ammoniak wird das Hydroxyd $Al^2(OH)^6$ aus den Auflösungen der Aluminiumsalze gefällt. Ebenso wird das Hydroxyd abgeschieden, wenn man seine Auflösung in Ätzlauge mit Schwefelwasserstoff sättigt. Statt des Ammoniaks kann zur Gewinnung des Hydroxyds Natriumcarbonat benutzt werden, da das Aluminium keine Neigung hat, sich mit Kohlensäure zu verbinden.

Durch Dialyse (siehe bei Aluminium aceticum § 162 und bei Ferrum oxydatum dialysatum § 32) und durch sehr langes Erhitzen einer Lösung von basischem Aluminiumacetat, welche nur $^1/_2$ pC Al^2O^3 enthält, kann man eine in Wasser gelöste Thonerde darstellen, die sich allerdings nicht lange hält.

Darstellung. Fabrikmässig wird Thonerdehydrat aus Beauxit gewonnen, indem man die in § 164 erwähnte Auflösung von Natriumaluminat mit Kalk behandelt, wodurch unlösliches Calciumaluminat gefällt wird:



$$\underset{\text{Natriumaluminat.}}{Al^2(ONa)^6} + 3\,Ca(OH)^2 = 6\,NaOH + \underset{\text{Calciumaluminat.}}{Al^2O^6Ca^3}$$

Der Niederschlag wird gewaschen, in Salzsäure aufgelöst und die Flüssigkeit mit einer neuen Menge Calciumaluminat zersetzt: $Al^2 O^6 Ca^3 + 12 HCl = 6 OH^2 + 3 CaCl^2 + Al^2 Cl^6$ und

$$Al^2 Cl^6 + Al^2 O^6 Ca^3 + 6 OH^2 = 3 CaCl^2 + 2 Al^2 (OH)^6.$$

Zusammensetzung.

2 Al	54	oder	$Al^2 O^3$	102	65.4
6 OH	102		$3 OH^2$	54	34.6
$Al^2 (OH)^6$	156		$Al^2 O^3 3 OH^2$	156	100.0

Eigenschaften. Bei unsorgfältigem Trocknen bildet das Thonerdehydrat harte, gummiartige, gelbliche Klumpen, bei richtiger Behandlung ein lockeres, weisses, geschmackloses, der Zunge stark anhaftendes Pulver, ohne Wirkung auf Lackmus. In Säuren löst es sich langsam auf, ohne sie zu neutralisiren; frisch gefällt und noch feucht ist die Thonerde löslich in Ätzkali, Ätznatron, Barytwasser, auch in Äthylamin ($NH^2 C^2 H^5$), aber nach tagelangem Verweilen in siedendem Wasser verliert sie die Löslichkeit in Säuren und Alkalien und geht in $Al^2 O (OH)^4$ über. — Die Kaliumverbindung $(AlO^2 K)^2 3 OH^2$ lässt sich krystallisirt erhalten, ebenso das Baryumaluminat. Löst man frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd in Barytwasser und dampft stark ein, so bilden sich harte, im kalten Wasser kaum lösliche Krystalle $Al^2 O^3 (BaO)^2 5 OH^2$.

Von Ammoniak wird Aluminiumhydroxyd selbst bei 100° n geschlossenem Rohre nur in sehr geringer Menge aufgenommen. Von 130° an verliert dasselbe sein Wasser; war die Temperatur nicht viel höher gesteigert worden, so nimmt das Oxyd unter Erhitzung wieder Wasser auf, wenn man es befeuchtet und löst sich leicht in Säuren. Sehr stark geglühte Thonerde hingegen erhitzt sich mit Wasser nicht wieder und wird von den Säuren nur sehr langsam aufgelöst.

Mit Kaliumbisulfat, Ätzkali oder Ätznatron im Silbertiegel geschmolzen, liefert die Thonerde eine in Wasser lösliche Masse: selbst beim Glühen mit Kaliumcarbonat, leichter mit Natriumcarbonat, entstehen unter Entwickelung von CO^2 die

entsprechenden Aluminate, welche sich nun allerdings langsam in Wasser lösen.

Im Gegensatze zu dem gewöhnlichen, amorphen Aluminiumhydroxyd kann man es in krystallinischen, in Säuren wenig löslichen Körnern erhalten, wenn concentrirtes Kali mit Thonerde gesättigt und längere Zeit stehen gelassen wird; durch langsamen Zutritt von Kohlensäure wird die Abscheidung dieses Hydrates begünstigt.

Thonerde oder nicht schmelzende aluminiumreiche Verbindungen, die man mit Cobaltnitrat befeuchtet und glüht, nehmen schön blaue Farbe an, eine Reaction, welche aber auch bei gewissen thonerdefreien Phosphaten eintreten kann.

Befeuchtete Thonerde ist ohne Wirkung auf Lackmus, Phenolphtaleïn, Methylorange und Tropaeolin (siehe § 197). Wenn man dieselbe in Säuren auflöst, so wird Lackmus durch die gelösten Aluminiumsalze gerötet (vergl. § 163), selbst wenn ein Überschuss von Aluminiumhydroxyd vorhanden ist. Aber zu Methylorange und zu Tropaeolin verhalten sich die Aluminiumsalze anders; sie lassen die Rotfärbung dieser Farbstoffe unter dem Einflusse von Mineralsäure nicht aufkommen, gerötete Auflösungen jener beiden Farbstoffe gehen beim Schütteln mit viel Aluminiumhydroxyd wieder in Gelb zurück. (Vergl. auch bei Aluminiumsulfat, § 163 und bei Alaun, § 165.)

Das Aluminiumhydroxyd ist ausgezeichnet durch seine Fähigkeit, gefärbte organische Stoffe von mancherlei Art aufzunehmen und zurückzuhalten. Darauf beruht die Anwendung des Alauns in der Zeugdruckerei, die Darstellung von Farblacken und neuerdings die Entfärbung der Zuckersäfte vermittelst des Hydroxyds. — Zu manchen Zwecken eignet sich vorzüglich das gut haltbare Natrium-Aluminiumcarbonat $\begin{matrix} CO^3 // Al\text{-}ONa \\ CO^3 \backslash\backslash Al\text{-}ONa \end{matrix} + 5\,OH^2$, welches als unlöslicher Niederschlag erhalten wird, wenn man die Lösung der Thonerde in Natronlauge mit Mononatriumcarbonat (§ 76) und Kohlendioxyd behandelt.

Prüfung. Das Thonerdehydrat darf an heisses Wasser nichts abgeben und ihm keine Reaction mitteilen, es muss sich hingegen schon in Natronlauge, sowie auch ohne Brausen in Essigsäure leicht auflösen. Die saure Lösung ist auf Salze der Schwermetalle, des Baryums und Calciums und auf Schwefelsäure zu prüfen. Kali und Natron würden meist als Carbonate schon bei der Auflösung in Säure zu erkennen sein. Jedenfalls sind sie zu entdecken, wenn das Thonerdehydrat in möglichst wenig Säure gelöst, verdünnt und kochend heiss mit Ammoniak gefällt wird. Filtrat und Waschwasser enthalten die fixen Alcalien oder ihre Salze. Der richtige Wassergehalt ist durch wiederholtes Glühen nachzuweisen.

Geschichte. Walter Crum stellte 1853 durch Zersetzung des Aluminiumacetates, Graham 1861 durch Dialyse (S. 108) lösliche Thonerde dar. — Vergl. ferner Geschichte des Alauns.

V. Anorganische Säuren und Säureanhydride.

§ 36. Salzsäure. — Acidum hydrochloricum.

Vorkommen. Durch vulcanische Thätigkeit, vermutlich infolge der Einwirkung von Silicaten auf Chlornatrium, wird Salzsäure gebildet, so dass einzelne Gewässer, welche an Vulcanen entspringen, bedeutende Mengen jener Säure fortführen. So z. B. der Bach Sungi Paït in der Provinz Banjuwangi auf Java und mehr noch der Rio Vinagre oder Pasambio am Vulcan Puracé in den Cordilleren von Popayan im Südwesten von Neu-Granáda. Der Rio Vinagre liefert in 24 Stunden durchschnittlich 34 758 cbm Wasser, welches im Liter 1.212 g HCl enthält, so dass er jährlich 15 Millionen kg HCl wegführt.

Eine Fabrik, welche jährlich 5 Millionen kg Salzsäure von 33 pC Gehalt an HCl darstellt, gehört schon zu den grössern.

Während der Verdauung tritt im Magensafte des gesunden Menschen eine kleine Menge freier Salzsäure, wahrscheinlich regelmässig weniger als 2 pro Mille, auf, deren Ursprung nicht erkannt ist und noch mehr derselben kommt in Magenkrankheiten des Menschen vor. Im Magensafte des Hundes beläuft sich die Säure auch oft auf 1 pro Mille.

Bildung. Chlor und Wasserstoff vereinigen sich im Sonnenschein unter Verpuffung, ebenso wenn man dem Gasgemische eine Flamme nähert oder den electrischen Funken durchschlagen lässt. Ist in einem solchen Gemenge auch Sauerstoff vorhanden, so entsteht erst dann Wasser, wenn alles Chlor sich mit Wasserstoff verbunden hat.

Vielen wasserstoffhaltigen Verbindungen, nicht dem Fluorwasserstoffe, entzieht das Chlor begierig Wasserstoff und liefert Salzsäure. Chlorwasser gibt im Sonnenscheine Chlorwasserstoffsäure, Sauerstoff und Chlorsäure; wird umgekehrt Chlorwasserstoff in lufthaltigem Wasser monatelanger Belichtung ausgesetzt, so tritt freies Chlor auf.

Darstellung. Wasserfreie Chlorwasserstoffsäure erhält man bei gelindem Erwärmen von 10 Teilen Steinsalz mit 17 Teilen Schwefelsäure (1.840 spec. Gewicht) und 5 Teilen Wasser, oder einfacher, indem man allmählich gleiche Teile Schwefelsäure und Salzsäure (diese von ungefähr 1.17 spec. Gewicht) mischt und das Chlorwasserstoffgas über Quecksilber auffängt, nachdem es durch concentrirte Schwefelsäure und über Chlorcalciumstückchen gegangen.

Zusammensetzung.

Cl	35.5	97.26	1	Vol.	Chlor	2.4501
H	1.0	2.74	1	„	Wasserstoff	0.0692
HCl	36.5	100.00	2	Vol.	HCl	2.5193
			1	„	„	1.2596

Eigenschaften. Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas, das sich unter Druck in der Kälte zu einer Flüssigkeit verdichten

lässt und bei — 116° fest wird. Die Spannung des Gases beträgt bei 0° schon 26 Atmosphären; es erzeugt an feuchter Luft saure Dämpfe, rötet bei Abwesenheit von Wasser Lackmuspapier nicht, unterhält die Verbrennung nicht und wirkt erstickend. 1 Liter wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1.63 g.

Unter denselben Umständen nimmt Wasser 525 Vol. HCl unter starker Wärmeentwickelung auf, 1 g Wasser also 0.825 g HCl, und bildet eine Flüssigkeit von 1.226 spec. Gewicht und 45 pC Gehalt an HCl, welche bei — 30° butterartige Consistenz anzunehmen beginnt. Auch Schnee und Eis verbinden sich unter Erhitzung mit wasserfreiem Chlorwasserstoff, während eine wässerige Säure von 1.180 spec. Gewicht bei 0° mit Schnee zu gleichen Teilen gemischt das Thermometer auf — 37° bringt.

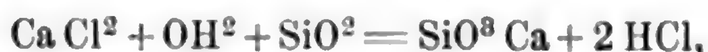
Wird Salzsäure bei 760 mm Druck in ruhigem Sieden gehalten, so behält man schliesslich in der Retorte eine Säure von nahezu 1.101 spec. Gewicht bei 15°, welche dann auch während einiger Zeit bei 110° unverändert abdestillirt. Eine solche Säure, der Zusammensetzung $HCl + 8OH^2$ mit 20.2 pC Gehalt an HCl entsprechend, wird ebenso gut erhalten, wenn man von concentrirter Säure ausgeht, als auch, wenn man schwächere der Destillation unterwirft. Aber bei anderem Luftdrucke wird nicht Säure von dieser Stärke erhalten und von einer reichhaltigen Säure, welche man bei 0° freiwilliger Verdunstung überlässt, wird so viel HCl abgegeben, bis eine Säure von 25 pC zurückbleibt. Dieser Gehalt würde allerdings nahezu der Formel $HCl + 6OH^2$ entsprechen, aber er nimmt mit jeder Erhöhung der Temperatur ab. So wenig sicher auch diese Thatsachen für das Bestehen bestimmter Chlorwasserstoffhydrate sprechen, so treten doch bei — 25° Krystalle $HCl + 2OH^2$ auf, welche bei — 18° zu schmelzen beginnen.

Darstellung der rohen Salzsäure. Durch Zersetzung des Kochsalzes oder des Chlorkaliums in der in § 78 angegebenen Art. Das Natriumsulfat, welches hierbei erhalten wird, findet Verwendung in der Fabrication von Soda oder Ultramarin oder in Glashütten; das Kaliumsulfat dient zur Darstellung von Pottasche.

Man führt die Dämpfe des aus jenen Chloriden entwickelten Chlorwasserstoffes durch Thonröhren zu einer Reihe von Trögen aus Sandstein, welcher durch Eintauchen in heissen Steinkohlenteer widerstandsfähiger geworden ist. Die miteinander in offener Verbindung stehenden Tröge erhalten zu Anfang schwächere Salzsäure, welche nach und nach in allen Trögen zur Concentration von ungefähr 33 pC = 1.16 spec. Gewicht gebracht werden kann. Die unverdichteten Säuredämpfe lässt man in einen hohen, mit möglichst grossen Stücken Coke beschickten Turm gelangen, in welchem Wasser als feiner Regen abwärts sickert und die Salzsäure vollständig aufnimmt.

Um die bei diesem Verfahren unvermeidlichen Verunreinigungen auszuschliessen, muss die Verdichtung der Salzsäure, wenn es darauf ankommt, ganz in Steinkrügen geschehen, welche mit Wasser gespeist sind.

Bis vor kurzem lieferte die Sodaindustrie nach dem Verfahren von Leblanc genügende Mengen Salzsäure (§ 78), indem sie den Chlorgehalt des Kochsalzes in Chlorwasserstoff überführte. Bei dem Ammoniak-Processe (§ 77) bleibt das Chlor aber in Form von Chlorcalcium oder auch von Chlormagnesium zurück. Das erstere lässt sich durch kieselsäurereiche Silicate zersetzen:



$$CaCl^2 + OH^2 + SiO^2 = SiO^3Ca + 2\,HCl,$$

aber erst in so hoher Temperatur, dass der Verbrauch an Brennmaterial sich nicht lohnt.

Chlormagnesium $MgCl^2 + 6\,OH^2$ hingegen gibt in mässiger Glühhitze Oxychloride, so dass z. B. bei völliger Entwässerung desselben schon Chlorwasserstoff entweicht. Mischt man dem Chlorid zuvor Magnesia bei, so erhält man sehr poröse unschmelzbare Massen, welche, in einem Luftstrome erhitzt, mit Leichtigkeit Gas von 15 pC Chlorgehalt liefern. Es erscheint demnach vorteilhafter, aus dem z. B. in Stassfurt leicht zu beschaffenden Magnesiumchlorid Chlor und nicht Salzsäure darzustellen.

Die rohe Salzsäure dient in der Pharmacie nur zu chemischen Operationen, wozu sich eine Stärke von 33 bis 30 pC (1.170 bis 1.160 spec. Gewicht bei 0°) eignet. Die Säure ist meist durch Eisen und organische Stoffe gelb gefärbt, welche aus dem Teer der Steintröge und den Coketürmen unvermeidlich in die Säure übergehen. Spuren von Schwefelsäure, Thonerde, Gyps sind auf die gleiche Ursache zurückzuführen. Ausserdem kann die Säure Chlor und Schwefeldioxyd enthalten. Für die meisten Zwecke sind diese Verunreinigungen nicht störend, dagegen darf Arsen in der zu pharmaceutischer Verwendung bestimmten Salzsäure nicht vorkommen. An der Luft raucht die Säure von obiger Stärke, vorzüglich wegen der Anwesenheit einer Spur Ammoniak, welches die Bildung von Salmiaknebeln veranlasst.

Darstellung der reinen Salzsäure. In grösserem Masstabe wird dieselbe wohl nur durch Rectification von roher Säure gewonnen, welche namentlich ganz oder nahezu von arseniger Säure frei ist. Man prüft die Rohware mit Schwefelwasserstoff und digerirt die reinsten Anteile mit Kupfer oder Kupfervitriol, um das Arsen abzuscheiden, worauf die klar abgegossene Säure rectificirt wird.

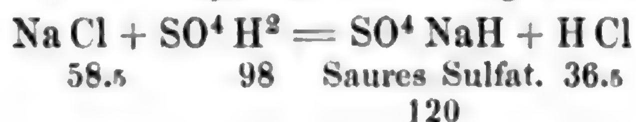
Einzelne Fabriken sind in der Lage, arsenfreie Schwefelkiese auf Schwefelsäure verarbeiten zu können und benutzen diese zur Zersetzung des Steinsalzes. Chlor und SO^2 lassen sich mit den ersten Anteilen des Destillates beseitigen; es fällt aber nicht schwer, eine rohe Salzsäure zu finden, welche auch von diesen Verunreinigungen frei ist und nur Eisenchlorid und Spuren anderer, nicht flüchtiger Stoffe nebst geringen Mengen organischer, färbender Körper enthält, welche bei der Rectification meist zerstört werden.

Die Zersetzung des Kochsalzes mit Schwefelsäure erfolgt nach der Gleichung:

$$\underset{117}{2\,NaCl} + \underset{98}{SO^4H^2} = \underset{142}{SO^4Na^2} + \underset{73}{2\,HCl}$$

Jedoch geht die Zersetzung bei niedrigerer Temperatur

und geringerer Gefahr für die Retorte von statten, wenn man die Verhältnisse nach folgender Gleichung wählt:



$$NaCl + SO^4H^2 = SO^4NaH + HCl$$

58.5 98 Saures Sulfat. 36.5
120

Man wird daher bei Arbeiten in kleinerem Masstabe, die Zahlen der zweiten Gleichung zu Grunde legend, in runden Zahlen 16 Teile Kochsalz und 28 Teile Schwefelsäure von 1.84 spec. Gewicht nehmen, welche mit 5 Teilen Wasser verdünnt werden. Enthält die Vorlage 16 Teile Wasser, so wird das in einer ersten Flasche gewaschene Gas sehr vollständig absorbirt und liefert eine Säure, deren specifisches Gewicht höher liegt, als 1.124. Das Glasrohr, welches das Salzsäuregas in das vorgeschlagene Wasser führt, darf nicht tiefer als eben unter die Oberfläche tauchen, da ohnehin die mit Salzsäure gesättigten Schichten der Flüssigkeit fortwährend untersinken und durch leichtere ersetzt werden.

Die Darstellung kleinerer Mengen starker Salzsäure lässt sich übrigens in der Art am bequemsten ausführen, dass man Schwefelsäure von 1.848 spec. Gewicht in langsamem Strome zu Salzsäure, z. B. von 1.158 spec. Gewicht, fliessen lässt, wodurch sofort Chlorwasserstoff entwickelt wird, bis die Schwefelsäure sich so viel Wasser angeeignet hat, dass ihr spec. Gewicht nunmehr 1.566 beträgt. Die Mischung enthält dann nur noch $^1/_8$ pC Chlorwasserstoff. Die Salzsäuredämpfe werden in einer ersten Flasche gewaschen und in einer zweiten von vorgeschlagenem Wasser aufgenommen.

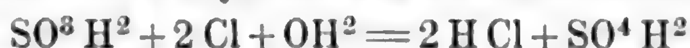
Zusammensetzung. Säure von 1.124 spec. Gewicht bei 15° enthält gegen 25 pC Chlorwasserstoff und entspricht nahezu der Formel $HCl + 6OH^2$; eine solche Verbindung, deren Existenz allerdings nicht erwiesen ist, würde bestehen aus:

HCl	36.5	25.2
$6OH^2$	108.0	74.8
	144.5	100.0

Derselben käme das spec. Gewicht 1.134 bei 0° zu.

Eigenschaften der reinen Säure von 25 Procent. Sie ist eine farblose, nicht rauchende, saure Flüssigkeit, welche bei 106° zu sieden beginnt und zwar unter Verlust von HCl, wie aus den oben, Seite 125, angeführten Thatsachen folgt.

Prüfung der reinen Säure. Eine Probe derselben, welche auf einem Uhrglase verdunstet, darf nichts hinterlassen. Ferner verdünnt man die Säure mit dem fünffachen Volum Wasser und prüft mit Schwefelwasserstoff auf Arsen und Metalle, mit Baryumchlorid auf Schwefelsäure, mit Kaliumsulfocyanat auf Eisen, mit Jodkalium und Schwefelkohlenstoff auf Chlor. Schwefelige Säure (Schwefeldioxyd) lässt sich vermittelst Chlor oxydiren und als Schwefelsäure erkennen:



$$SO^3H^2 + 2\,Cl + OH^2 = 2\,HCl + SO^4H^2$$

schwefelige Säure.

Auch entsteht in einer selbst sehr verdünnten Auflösung von schwefeliger Säure auf Zusatz von gutem Schwefelwasserstoffwasser eine Trübung von Schwefel:

$$5\,SO^3H^2 + 5\,SH^2 = 9\,OH^2 + S^5O^6H^2 + 5\,S$$

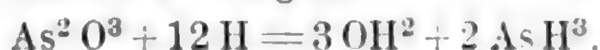
Pentathionsäure.

Durch Wasserstoff, welcher sich beim Zusammenbringen der zu prüfenden Salzsäure mit Zink entwickelt, wird die schwefelige Säure in Schwefelwasserstoff verwandelt: $SO^3H^2 + 6\,H = 3\,OH^2 + SH^2$. Dadurch würde bei Gegenwart von Arsen die Bildung von Schwefelarsen herbeigeführt werden können, was wegen der Prüfung auf Arsen zu vermeiden ist, indem sich das Schwefelarsen der Reduction entzieht. Eine durch Schwefeldioxyd verunreinigte Salzsäure ist zwar schon ohne weiteres verwerflich; will man aber dasselbe, bei Gegenwart von arseniger Säure, unschädlich machen, so erreicht man diesen Zweck durch Zusatz von Jodlösung (12.7 Jod, 20 Jodkalium im Liter). Davon abgesehen, dass die arsenige Säure zunächst zu Arsensäure oxydirt wird ($4\,J + As^2O^3 + 5\,OH^2 = 4\,HJ + 2\,AsO^4H^3$), geht das Schwefeldioxyd in Schwefelsäure über, welche durch Wasserstoff nicht verändert wird:

$$2\,J + SO^2 + 2\,OH^2 = 2\,HJ + SO^4H^2.$$

Ist Arsen in der zu prüfenden Salzsäure vorhanden, so

wird es durch den vermittelst des Zinks entwickelten Wasserstoff in Arsenwasserstoff übergeführt:



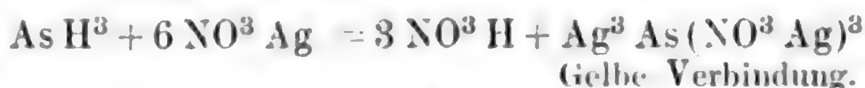
$$As^2\,O^3 + 12\,H = 3\,OH^2 + 2\,As\,H^3.$$

Arsenwasserstoff lässt sich vermittelst Silbernitrat nachweisen; man kann daher die Salzsäure auf schwefelige Säure und arsenige Säure zugleich prüfen, indem man dem Wasserstoffe, welchen sie, mit 3 Teilen Wasser verdünnt, in Berührung mit Zink entwickelt, Papierstreifen darbietet, die mit einer Auflösung von Silbernitrat (17 im Liter) bestrichen sind. Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff entsteht schwarzes Schwefelsilber, während die durch Arsenwasserstoff hervorgerufene Schwärzung auf der Ausscheidung von Silber beruht. Ein mit Bleizucker befeuchteter Streifen wird durch Arsenwasserstoffgas nicht geschwärzt, wohl aber durch Schwefelwasserstoff. Man hängt daher beiderlei Streifen in den Hals des mit Salzsäure und Zink beschickten Glases, nachdem die Reinheit des Zinks festgestellt ist.

Wenn Arsenwasserstoff in die eben erwähnte Zehntel-Normalsilberlösung oder in eine noch verdünntere eingeleitet wird, so gibt er zu folgender Reaction Veranlassung:

$$2\,As\,H^3 + 12\,NO^3\,Ag + 3\,OH^2 = 12\,NO^3\,H + As^2\,O^3 + 12\,Ag.$$

Wendet man aber eine Silberlösung an, welche in 3 Teilen mindestens 1 Teil Silbernitrat enthält, so bildet sich eine gelbe, krystallisirbare, doch wenig beständige Verbindung von Arsensilber mit Silbernitrat:



$$As\,H^3 + 6\,NO^3\,Ag = 3\,NO^3\,H + Ag^3\,As\,(NO^3\,Ag)^3$$

Gelbe Verbindung.

Lässt man Arsenwasserstoff auf Papier strömen, welches mit einer concentrirten Silberlösung (1 Nitrat in 1 Wasser) betupft ist, so entstehen zunächst die gelben Flecken jener Verbindung, welche aber bei andauernder Einwirkung von Arsenwasserstoff schwarz werden. Durch Wasser erfolgt dieses, d. h. die Abscheidung von Silber, sofort. Die gelben Krystalle zerfallen überhaupt rasch, sobald man sie aus der Flüssigkeit herauszunehmen versucht, in welcher sie entstanden sind.

Arsen, welches hier wohl immer in Form von arseniger

Säure vorkommt, kann in starker Salzsäure auch vermittelst Zinn nachgewiesen werden, wodurch Arsen in braunen Flocken abgeschieden wird oder bei äusserst geringen Mengen die Salzsäure braun färbt. Man erwärmt zu diesem Zwecke dieselbe sehr gelinde mit einigen Streifen Stanniol und ein wenig reiner, concentrirter Schwefelsäure:

$$12\,HCl + 3\,Sn + 2\,As^2O^3 = 6\,OH^2 + 3\,SnCl^4 + 4\,As$$
Zinnchlorid.

Statt des Stanniols dient besser gesättigte Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure:

$$6\,HCl + 3\,SnCl^2 + As^2O^3 = 3\,OH^2 + 3\,SnCl^4 + 2\,As.$$

Das ausgeschiedene Arsen ist zinnhaltig und die Reduction erfolgt nur in einer Salzsäure von mindestens 1.10 spec. Gewichte, nicht in einer verdünnten Säure. — Unter diesen Umständen würde übrigens auch *Selen* abgeschieden werden (vergl. bei Schwefelsäure § 38, S. 140).

Auch vermittelst eines Streifens oder Drahtes aus blankem Kupfer, welches man am besten mit Eisen in Berührung bringt, lässt sich die arsenige Säure oder Arsensäure aus der Auflösung in Salzsäure abscheiden. Bei gelindem Erwärmen bildet sich auf dem Kupfer ein grauer Überzug von Cu^5As^2, welcher sich allmählich vom Kupfer ablöst, namentlich wenn man das abgewaschene Metall mit Ammoniak erwärmt. Da dieses Arsenkupfer nur 32 pC Arsen enthält, so eignet es sich zur quantitativen Abscheidung sehr geringer Mengen Arsen aus der Salzsäure. Bei Anwesenheit von Selen würde sich dieses gleichfalls auf dem Kupfer niederschlagen und als rotes Pulver dem Arsenkupfer beimengen. (Vergl. weiter § 5, S. 24.)

Der Arsengehalt roher Salzsäure beträgt häufig gegen $^1/_2$ pC.

Da man in den Fabriken die Rückstände von der Darstellung der Salpetersäure dem Kochsalze im Sulfatofen (siehe bei Soda) beizugeben pflegt, so enthält die Salzsäure öfters Salpetersäure oder niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffes. Eine solche Salzsäure bewirkt dann die Entfärbung der Indigotinctur, wenn sie damit aufgekocht wird, wobei zu erinnern ist,

dass dieselbe Wirkung auch durch Gegenwart von Chlor hervorgerufen werden könnte. Die Prüfung auf Salpetersäure ist daher mittelst der in § 42 angegebenen Reagentien auszuführen.

Wenn selenhaltige Schwefelsäure zur Darstellung der Salzsäure verwendet wird, so kann diese ebenfalls Selen enthalten; letzteres ist in der Art zu erkennen, wie Seite 131 angegeben ist.

Geschichte (vergl. Geschichte des Chlors). Basilius Valentinus stellte im XV. Jahrhundert schon „Salzgeist" her. In Frankreich bürgerte sich seit 1787 für Salzsäure der Name acide muriatique ein mit Bezug auf Muria, worunter Plinius unreines Kochsalz verstanden hatte. Priestley sammelte zuerst 1772 reines Chlorwasserstoffgas über Quecksilber und untersuchte es genauer.

William Prout unterwarf 1824 den Magensaft der Destillation und bemerkte, dass Salzsäure überging. Carl Schmidt in Dorpat zeigte 1852, dass dieselbe regelmässig bei der Verdauung auftrete.

§ 37. Schwefelsäure. — Acidum sulfuricum.

Vorkommen. In der Natur findet sich freie Schwefelsäure unter den bei Chlorwasserstoff S. 123 erwähnten Umständen. Neben Salzsäure enthält z. B. der Rio Vinagre so viel Schwefelsäure, dass er in 24 Stunden über 46 000 kg davon wegführt, jährlich also ungefähr 17 Millionen kg SO^4H^2; eine ansehnliche deutsche Fabrik erzeugt jährlich 6 Millionen kg. — Mehrere Quellen des Porjáer Büdösberges im südöstlichen Teile Siebenbürgens enthalten freie Schwefelsäure neben Sulfaten.

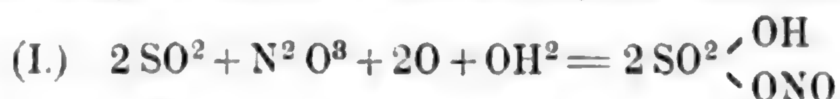
2 bis 4 pC freier Schwefelsäure (neben geringern Mengen Salzsäure) sind in den Speicheldrüsen und dem Magen von *Dolium galea* Lam. und anderer Schnecken nachgewiesen worden.

In Form von Sulfaten ist die Schwefelsäure in der organischen Natur sehr verbreitet und im Mineralreiche in ungeheuren Massen aufgehäuft.

Bildung. Der Schwefel verbindet sich erst in höherer Temperatur mit Sauerstoff und zwar vorzugsweise nur zu Schwefeldioxyd (Schwefeligsäure-Anhydrid) SO^2, bei Gegenwart von Wasser zu schwefeliger Säure $SO^3 H^2$. Diese, sowie die übrigen Säuren des Schwefels gehen leicht in Schwefelsäure über, wenn ihnen freier oder lose gebundener Sauerstoff geboten wird.

Darstellung. Die fabrikmässige Gewinnung von Schwefeltrioxyd (Schwefelsäure-Anhydrid) SO^3 und Schwefelsäure $SO^4 H^2$ direct aus den Elementen ist erst seit kurzem gelungen, nicht aber die Abscheidung der Säure aus den in der Natur abgelagerten Sulfaten, wenn man von der rauchenden Schwefelsäure (§ 40) absieht. Mit Luft oder Sauerstoff über glühenden Platinschwamm oder platinirte, poröse Körper geleitet, liefert das Schwefeldioxyd Schwefelsäure-Anhydrid, doch ist es noch nicht geglückt, die Fabrication der Schwefelsäure in lohnender Weise hierauf zu gründen. Man ist nicht darüber hinausgekommen, die Oxyde des Stickstoffes herbeizuziehen, um den Sauerstoff rasch auf das Schwefeldioxyd zu übertragen; ausserdem ist die Mitwirkung des Wasserdampfes erforderlich.

Hauptsächlich das Stickstofftrioxyd $N^2 O^3$ (Anhydrid der salpetrigen Säure $NO^2 H$) spielt hierbei die Rolle des Sauerstoff-Überträgers, indem zuerst Nitrosylschwefelsäure entsteht:



$$\text{(I.)} \quad 2\,SO^2 + N^2 O^3 + 2O + OH^2 = 2\,SO^2 \begin{cases} OH \\ ONO \end{cases}$$

Die Nitrosylschwefelsäure oder Nitrosulfonsäure bildet bei einem unrichtigen Gange der Fabrication die „*Bleikammerkrystalle*", welche jedoch schon bei 30°, namentlich bei Zufuhr von Wasserdampf, zerfallen und zur Entstehung von Schwefelsäure führen: $2\,SO^2(OH)ONO + OH^2 = N^2 O^3 + 2\,SO^4 H^2$.

In der Bleikammer erfolgt diese Reaction um so leichter, als die Nitrosylschwefelsäure dort nur dampfförmig auftritt, wenn der ganze Process richtig von statten geht.

Ohne Zweifel laufen noch andere Reactionen nebenher. So kann sich wohl auch Untersalpetersäure $N^2 O^4$ oder NO^2

bilden, sei es durch Reduction der Salpetersäure, sei es durch Zerfall des Stickstofftrioxydes ($N^2O^3 = NO^2 + NO$). Mit neuen Mengen Schwefeldioxyd und Wasser kann die Untersalpetersäure (Stickstofftetroxyd) Schwefelsäure und Monoxyd liefern:

(II.) $NO^2 + SO^2 + OH^2 = SO^4H^2 + NO$.

Das Stickoxyd nimmt mit Begier wieder Sauerstoff auf: (III.) $NO + O = NO^2$, so dass hiernach das Monoxyd ebenso gut wie das Trioxyd N^2O^3 als einer unbegrenzten Leistung fähig erscheint, welche nur die kleinste Menge dieser Oxyde des Stickstoffes voraussetzt. In Wirklichkeit jedoch muss weit mehr davon in der Bleikammer vorhanden sein, um den stetigen und raschen Gang der Fabrication zu erhalten, weil der Sauerstoff durch den weit überwiegenden, wirkungslosen Stickstoff der Luft (79 Volumprocente) stark verdünnt ist. Ferner wird ein guter Teil der Oxyde des Stickstoffes, der sogenannten salpetrigen Dämpfe („*Nitrogase*") durch den Luftstrom aus der Bleikammer weggeführt.

Das Schwefeldioxyd wurde früher einfach aus Schwefel gewonnen, welcher, einmal angezündet, ohne weiteres fortbrennt. In neuerer Zeit benutzt man Schwefelverbindungen, welche sich entweder in der Natur finden, oder als Nebenproducte und Abfälle bei anderen chemischen Processen erhalten werden. Unter den erstern haben seit 1833 besonders die Schwefelkiese eine grosse Bedeutung erlangt, welche vorherrschend aus *Eisenkies*. *Pyrit*, FeS^2 mit 53.3 pC Schwefel, bestehen, so namentlich diejenigen aus Chessy und Saint-Bel bei Lyon, aus Oran in Algerien, aus Portugal, Huelva am Busen von Cadiz (S. 114), gewisse westfälische, norwegische und belgische Kiese; der Schwefelgehalt derselben übersteigt sehr gewöhnlich 40 pC. Häufig ist in den Pyriten Arsenkies FeSAs enthalten, so dass in guten Sorten leicht 1 bis 1.5 pC Arsen vorkommen kann; in weit geringerer Menge findet sich auch Selen und Thallium darin. Die Erze von Saint-Bel und Chessy sind ausgezeichnet durch höchst unbedeutenden Arsengehalt. Die Kiese werden auf Etagenöfen oder in Schachtöfen geröstet und der Dampf des Schwefeldioxydes, worin auch

Schwefelsäure-Anhydrid vorkommt, durch grosse Kammern geführt, in denen Oxyde des Selens, Thalliums, Arsens sich staubförmig oder als Schlamm ablagern. Dieselben werden um so leichter mitgerissen, als jedes Kilogramm Pyrit 4000 Liter Luft zur Röstung bedarf.

Die Wärme dieses mächtigen Gasstromes benutzt man zum Concentriren der Schwefelsäure, teils in Bleipfannen, welche über den Röstöfen stehen, teils im *Gloverturme*, einem cylindrischen oder viereckigen Apparate aus Bleiblech, der mit feuerfesten Steinen so dicht ausgefüttert und gefüllt ist, dass die heissen Röstgase darin noch bequem aufzusteigen vermögen. Von oben rieselt ihnen die schwache Säure entgegen, um am Fusse des Bleiturmes, bis 1.70 spec. Gewicht (60° BAUMÉ) concentrirt, abzufliessen.

Durch den Gloverturm leitet man auch die aus dem GAY-LUSSAC'schen Coketurme kommende Säure, um die von ihr zurückgehaltenen Nitrogase den in den Gleichungen I. bis III. angedeuteten Reactionen zu unterwerfen und sie endlich in Form von Stickoxyd mit dem Schwefeldioxyd gemengt in die Bleikammern zu führen.

Bei richtiger Leitung der Röstung ist die Verbrennung der Pyrite so vollständig, dass der Rückstand höchstens noch 4 pC Schwefel enthält. Die Ausbeute an $SO^4 H^2$, welche für 100 Teile Schwefel 306 Teile betragen sollte, beläuft sich alsdann in Wirklichkeit auf 290 oder im besten Falle sogar auf 297 Teile.

Von andern in der Natur vorkommenden Sulfiden wird seit kurzem auch die *Blende*, ZnS, mit 33 pC Schwefel, zur Fabrication der Schwefelsäure herbeigezogen.

Die Reactionen, aus denen diese hervorgehen soll, vollziehen sich am besten, wenn die betreffenden Gasgemische bei 40 bis 60° in grossen Räumen auf einander wirken. In 1 cbm Kammerraum erzeugt man in 24 Stunden 2.2 bis 3 kg Säure von 1.558 bis 1.575 sp. G. (52 bis 53° BAUMÉ), entsprechend 1.5 bis 2.1 kg Säure von 1.842 sp. G. (66° B.).

Diese Reactionsräume, die *Bleikammern*, (neuerdings auch Colonnen aus durchlochten Bleiplatten) aus aneinander gelöteten Bleiplatten gebaut, sind durch die am Boden zusammenfliessende Schwefelsäure gesperrt; kein anderes Material als Blei entspricht den Anforderungen des Fabrikbetriebes. In die Bleikammern tritt der Gasstrom der Röstöfen (d. h. aus dem Gloverturme, wo dieser vorhanden ist) ein, während anderseits die angemessene, auf das genaueste zu regulirende Menge Wasser in Dampfform oder zerstäubt durch zahlreiche Öffnungen in der Decke hineingetrieben wird. Fehlt es an Wasser, so entstehen die schon Seite 133 erwähnten *Bleikammerkrystalle*, welche durch mehr Wasser alsbald zerlegt werden: $2\,SO^2(OH)ONO + OH^2 = 2\,SO^4H^2 + NO^2 + NO$.

Bei gutem Gange der Arbeit treten diese Krystalle daher nicht auf. Die Zufuhr des Sauerstoffes wird vermittelt durch Salpetersäure, welche man in der Kammer mit Hülfe besonderer Vorrichtungen aus feuerfestem Thon oder aus Glas von Stufe zu Stufe herabfliessen lässt.

Die Schwefelsäure verdichtet sich im Kammerraume und an den Bleiplatten, welche derselben ziemlich gut widerstehen und stellt so die *Kammersäure* von höchtens 1.60 spec. Gewicht, 69 pC Gehalt an SO^4H^2, dar.

Die nicht verbrauchten Gase, welche durch den vermittelst eines hohen Kamins unterhaltenen Luftzug aus den Bleikammern weggeführt werden, enthalten noch Nitrogase, welche der Gay-Lussac'sche Turm beinahe vollständig zurückhält. In diesem mit Blei ausgeschlagenen und mit Coke gefüllten Apparate gibt der dunkelgelbe Dampfstrom die Stickstoffoxyde (Nitrogase) an Schwefelsäure von 1.705 spec. Gewicht ab, welche fortwährend den Turm durchfliesst. Auch der Sauerstoff des Luftstromes, welcher die ganze Reihe der geschilderten Einrichtungen durchwandert, wird so weit in Anspruch genommen (Gleichung I und III), dass das schliesslich weggehende Stickstoffgas bei richtigem Betriebe von nur noch ungefähr 6 pC Sauerstoff begleitet sein darf.

Der aus dem GAY-LUSSAC'schen Turme austretenden „nitrosen" Säure werden die Nitrogase in dem schon genannten Gloverturme entzogen, um sie in den Kammern nutzbar zu machen.

Die aus der Kammer abfliessende Säure wird nötigenfalls durch Schwefelwasserstoff von Arsen befreit, indem man Gas und Säure nach dem Princip der beiden oben genannten Turmapparate in Berührung bringt.

Die Reste von Nitrogasen und Salpetersäure zerstört man durch Erwärmung der Schwefelsäure mit Ammoniumsulfat: $N^2O^3 + SO^4(NH^4)^2 = 3OH^2 + SO^4H^2 + 4N$ oder mit Oxalsäure: $N^2O^3 + 3C^2H^2O^4 = 3OH^2 + 6CO^2 + 2N$ und wohl auch: $2NO^3H + 5C^2H^2O^4 = 6OH^2 + 10CO^2 + 2N$.

Zu einzelnen Zwecken der Industrie ist die Kammersäure stark genug, für die meisten Verwendungen muss sie concentrirt werden. Dieses geschieht zunächst sowohl in flachen, auf Eisenplatten ruhenden Bleikästen, welche durch die von den Pyritöfen abziehende Wärme geheizt werden, als auch im Gloverturme. Die Entwässerung der Säure kann durch diesen bis zum spec. Gewicht 1.72 (79 pC Säure SO^4H^2), in den Bleipfannen bis 1.75 (81.5 pC) höchstens getrieben werden.

Das weitere Abdampfen muss in geschlossenen Gefässen vorgenommen werden, um die mit dem Wasser übergehende schwache Säure auffangen zu können. Zu diesem Zwecke bedient man sich dünnwandiger, in ein Sandbad eingesetzter gläserner, tubulirter Retorten. Durch geeignete Aufstellung der letztern kann man dem Verluste der durch gelegentliche Unfälle ausfliessenden Säure vorbeugen, noch besser lassen sich aber solche Unannehmlichkeiten vermeiden durch eine Destillirblase aus Platin. Eine solche bedingt allerdings für eine Fabrik, die jährlich etwa $2^1/_2$ Millionen kg Säure von 1.834 spec. Gewicht liefert, eine Ausgabe von 40 000 Mark. Der Platinkessel empfängt ununterbrochen Säure von 1.725 spec. Gewicht und gibt solche von 1.834 spec. Gewicht (bei 17°) ab. Diese wird vermittelst eines Platinhebers in die Korbflaschen abgezogen, in welchen diese Säure, *Englische Schwefelsäure*

oder *Vitriolöl,* zur Versendung gelangt. Die durch den Schnabel der Platinretorte während der ganzen Arbeit übergehende schwache Säure lässt an ihrer Menge und ihrem spec. Gewicht (1.26 bis 1.317) den richtigen Gang der Concentration erkennen.

Die Platinblase kann ersetzt werden durch eine Schale aus demselben Metalle, deren Rand durch eine Bleirinne gebildet wird, in welcher ein doppelwandiger Helm aus Blei steht, der durch fliessendes Wasser kühl erhalten wird. Beim Erwärmen dieser Destillationsvorrichtung verdichtet sich zunächst etwas Säure am Helm, fliesst in die Bleirinne und bildet einen vollkommenen Schluss für die Dämpfe, welche weiterhin durch das bleierne Rohr des Helmes übergehen. Die in der Rinne verdichtete Säure fliesst, so weit nötig, ebenfalls ab und gestattet durch die Prüfung ihrer Stärke einen Schluss auf den Verlauf der Arbeit.

Das spec. Gewicht der in der Blase oder Schale zurückbleibenden Säure kann bis 1.841 (97 pC $SO^4 H^2$) getrieben werden, beträgt aber bei der in grösster Menge in den Handel gebrachten Säure 1.834 bis 1.836 bei 15°, entsprechend einem Gehalte von 93 bis 94 pC $SO^4 H^2$. Das beinahe unvermeidlich in die Schwefelsäure gelangende Eisen ist in der höchst concentrirten Säure in Form von Ferrisulfat fast unlöslich und findet sich in der Schale oder Blase als krystallinischer Schlamm nahezu vollständig abgeschieden, wenn das spec. Gewicht 1.840 erreicht wird.

Durch Abdampfen lässt sich die wasserfreie Säure $SO^4 H^2$ (erstes Hydrat des Trioxydes SO^3) nicht darstellen, weil der Siedepunct des Anhydrides SO^3 weit tiefer (bei 46°.2) liegt, als der der Säure $SO^4 H^2$. Bei Temperaturen von — 1 bis — 35° bilden sich in der englischen Schwefelsäure Krystalle der Verbindung $SO^4 H^2$, welche bei 10°.5 schmelzen, aber oft noch weit unter dem Gefrierpunct in flüssigem Zustande verharren. Diese Säure zeigt alsdann 1.854 spec. Gewicht bei 0°, 1.834 bei 24°, beginnt bei 30° bis 40° weisse Nebel auszustossen und bei 338° in volles Sieden zu geraten.

Die 1884 in Deutschland dargestellte Menge Schwefelsäure, über $^{1}/_{8}$ Million Tonnen, hatte den Bedarf bedeutend überschritten; auch andere Länder liefern dieselbe in grossem Masstabe.

Zusammensetzung der wasserfreien Säure.

	S	32	32.65				
	4O	64	65.31	oder	SO^3	80	81.63
	2H	2	2.04		OH^2	28	18.37
$SO^2 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ oder	SO^4H^2	98	100.00		SO^3OH^2	98	100.00

Der Dampf ist zu betrachten als bestehend aus den Mol. SO^3 und OH^2, die sich beim Erkalten wieder vereinigen.

§ 38.

Eigenschaften. Da die Mehrzahl organischer Stoffe durch so stark concentrirte Schwefelsäure verkohlt werden, so ist diese nur bei sorgfältigster Behandlung farblos. Sie verdampft nicht bei gewöhnlicher Temperatur, zieht im Gegenteil mit grosser Energie aus der Luft Wasser an, dessen Gewicht in ganz feuchter Atmosphäre dasjenige der ursprünglichen Säure um mehr als das zehnfache übersteigen kann.

Unter 7° schiesst aus wasserhaltiger Säure das Hydrat $SO^4H^2 + OH^2$, früher *Eisöl* genannt, in sehr grossen, prächtigen Krystallen des monoklinen Systems an, welche bei + 7°.5 schmelzen. Werden 300 g derselben mit 800 g kleiner Eisstücke gemischt, so sinkt das Thermometer beim Umrühren bis auf — 26°, ebenso wird Wärme gebunden, wenn man Eis oder Schnee in Vitriolöl einträgt. Verdünnt man dagegen flüssige Säure mit Wasser, so wird viel Wärme frei.

Bei gelinder Erwärmung zerfällt im Vitriolöl, noch mehr in der wasserfreien Säure selbst, das Molecül SO^4H^2 in Wasser und Trioxyd (Schwefelsäure-Anhydrid) SO^3; schon bei 40° gibt die letztere weisse Nebel des Anhydrids aus.

Erhitzt man englische Schwefelsäure zum Sieden, so erhält man anfangs verdünntere Säure und von ungefähr 300° an

geht Säure mit durchschnittlich 98.5 pC SO^4H^2 und 1.5 pC Wasser über (siehe rectificirte Schwefelsäure § 39). Säure von 1.525 spec. Gewicht (50° BAUMÉ) oder mehr lässt sich in luftdicht geschlossenen gusseisernen Trommeln versenden.

Prüfung. Die der Natur der Sache nach in der Schwefelsäure zu treffenden Verunreinigungen sind: Arsenigsäure-Anhydrid, bisweilen auch Arsensäure, wohl auch Ammoniumarsenat, Selen, als solches oder als Dioxyd (Selenigsäure-Anhydrid) SeO^2 gelöst. Oxyde des Stickstoffes (Oxydul ausgenommen), Schwefeldioxyd, Bleisulfat, Eisensulfat.

Auf *Arsen*, welches häufig bis zu ungefähr $^1/_4$ pC vorhanden ist, wird geprüft, indem man die Säure mit 5 Teilen Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt in der Wärme einen Tag lang stehen lässt. Ein anderer Teil wird mit Zinnchlorür erwärmt, wie bei Salzsäure, Seite 131, erwähnt; hierbei könnte auch Selen mit abgeschieden werden. Eine an *Selen* reiche Säure lässt den grössten Teil desselben bei der oben vorgeschriebenen Verdünnung mit Wasser schon als rotes, langsam niedersinkendes Pulver fallen. Die geklärte Flüssigkeit gibt hierauf in der Kälte mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag, vermutlich SeS^2, der sich beim Kochen in der Flüssigkeit zu roten, in Ammoniak nicht löslichen Flocken zusammenballt. Schmilzt man diese mit Salpeter, so geben sie alsdann Selensäuresalz an warmes Wasser ab, welches, mit Salzsäure gekocht, Selenigsäure-Salz liefert, während sich Chlor entwickelt. Letzteres ist an der Wirkung auf Indigotinctur oder Jodkalium zu erkennen, und aus der Auflösung des Selenigsäure-Salzes wird durch Schwefeligsäuregas Selen und durch Schwefelwasserstoff Schwefelselen gefällt.

Die *Oxyde des Stickstoffes* sind zu erkennen an der in § 42 angegebenen Reaction auf Ferrosulfat und der Zerstörung der Indigotinctur, sowie an den ebendort erwähnten Färbungen. Durch NO und NO^2 wird die Auflösung des Kaliumpermanganates entfärbt.

Dieses ist auch der Fall bei Gegenwart von *Schwefeldioxyd*, welches sich schon durch den Geruch verrät. Verdünnt

man die Schwefelsäure mit 5 Teilen Wasser und bringt Zink dazu, so entwickelt sich bei Gegenwart von schwefeliger Säure Schwefelwasserstoff:

$$3\,SO^4\,H^2 + 3\,Zn + SO^3\,H^2 = 3\,OH^2 + 3\,SO^4\,Zn + SH^2.$$

Bleisulfat fällt beim Verdünnen der Schwefelsäure nieder, da es in concentrirter Schwefelsäure ziemlich reichlich, in verdünnter Säure aber noch weit weniger löslich ist, als in Wasser. Schichtet man Salzsäure auf bleihaltiges Vitriolöl, so entstehen an der Berührungszone Wolken von Chlorblei.

Eisen sucht man in der verdünnten Säure durch Sättigung mit Ammoniak und Zusatz von Schwefelammonium auf, *Ammoniak*, indem man die verdünnte Säure durch Calciumcarbonat beinahe sättigt und das Filtrat mit Kalkmilch kocht.

§ 39. Rectificirte Schwefelsäure. — Acidum sulfuricum rectificatum.

Zum arzneilichen Gebrauche kann nur die reine Schwefelsäure dienen, welche durch Rectification des Vitriolöles zu erhalten ist. Wird diese Arbeit in Glasretorten vorgenommen, so sind besondere Vorsichtsmassregeln erforderlich, um dieselben zu schützen. Man erwärmt zu diesem Zwecke die Retorten mehr von der Seite als von unten, indem man den Boden derselben auf Asche setzt und an den Seiten Sand aufschüttet. Auch frisch geglühte Gaskohle, welche man in die Retorten bringt, wirkt günstig. Am besten gelingt die Rectification aus der Platinretorte. Die zuerst übergehenden Anteile sind stark wasserhaltige Säure, welche auch grossenteils die Oxyde des Stickstoffes mitführt; doch werden diese von der Säure zum Teil energisch zurückgehalten, so dass es notwendig ist, zur Rectification schon von vornherein eine von denselben freie Säure zu wählen. Im weiteren Verlaufe der Rectification treten bald auch Nebel des Anhydrids SO^3 auf; man beseitigt daher die ersten Portionen und fängt erst die reine Säure auf, welche bei 300° bis 330° reichlich übergeht. Bei der Ab-

kühlung vereinigen sich die während der Destillation zum Teil getrennten Molecüle SO^3 und OH^2 wieder zu Schwefelsäure.

Es ist zweckmässig, die Destillation rechtzeitig abzubrechen, um nicht das Product durch Überspritzen nichtflüchtiger Verunreinigungen zu verderben; man lässt in der Retorte etwa $^1/_4$ der ursprünglichen Menge zurück. Weder dieser Anteil, noch der übergegangene besitzen eine bestimmte Zusammensetzung; letzterer zeigt ein spec. Gewicht von ungefähr 1.840 bei 15°, entsprechend einem Procentgehalte an SO^4H^2 von nahezu 96.

Diese Säure muss sich in jeder Richtung vollkommen rein erweisen, wenn sie in der oben, § 38, angegebenen Art geprüft wird. Sie muss auch, in der Platinschale erhitzt, ohne Rückstand verdampfen. Der Gehalt ergibt sich hiernach aus dem specifischen Gewichte oder durch massanalytische Bestimmung.

Verdünnte Schwefelsäure. — Acidum sulfuricum dilutum.

Zu vielen pharmaceutischen Zwecken, namentlich auch bei analytischen Arbeiten, hält man eine mässig verdünnte Schwefelsäure vorrätig, wie z. B. die durch Mischung von reiner, rectificirter Säure mit 5 Teilen Wasser dargestellte von 1.110 bis 1.114 spec. Gewicht, durchschnittlich also 14.5 pC Säure SO^4H^2 enthaltend.

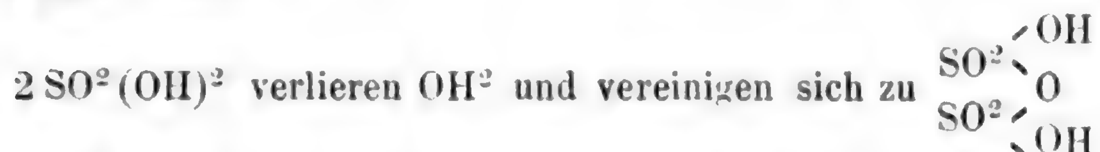
Bei der Mischung ist die sehr starke Wärmeentwickelung dadurch zu mässigen, dass man die concentrirte Säure ganz allmählich in das Gefäss tropft, worin man das Wasser in kreisende Bewegung versetzt.

§ 40. Rauchende Schwefelsäure. — Acidum sulfuricum fumans.

Bildung. Wenn Schwefeltrioxyd mit der hinreichenden Menge Wasser oder einem Überschusse in Berührung kommt, so verbindet es sich damit unter heftiger Wärmeentwickelung zu Schwefelsäure: $SO^3 + OH^2 = SO^4H^2$.

Finden zwei Molecüle des Trioxydes nur ein Molecül Wasser vor, so entsteht Dischwefelsäure oder Pyroschwefelsäure $SO^3 + SO^3 + OH^2 = S^2 O^7 H^2$. Diese kann auch aufgefasst werden als eine Verbindung von Trioxyd mit wasserfreier Säure und lässt sich in der That in solcher Art erhalten: $SO^3 + SO^4 H^2 = S^2 O^7 H^2$.

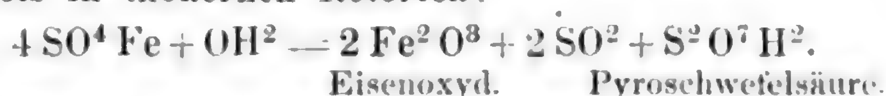
Ihre Beziehung zur Schwefelsäure lässt sich ferner darstellen durch die Annahme, dass aus 2 Mol. der letztern 1 Mol. Wasser austritt:



$2\,SO^2(OH)^2$ verlieren OH^2 und vereinigen sich zu $\begin{matrix} SO^2 \diagup OH \\ \quad \diagdown O \\ SO^2 \diagup \\ \quad \diagdown OH \end{matrix}$

Demgemäs ist auch die Pyroschwefelsäure zweibasisch.

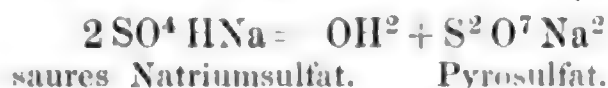
Darstellung. Die Bedingungen zur Darstellung derselben sind gegeben bei dem Glühen des nicht vollständig entwässerten Eisenvitriols in thönernen Retorten:



$$4\,SO^4 Fe + OH^2 = 2\,Fe^2 O^3 + 2\,SO^2 + S^2 O^7 H^2.$$

Eisenoxyd. Pyroschwefelsäure.

Die Bildung des Schwefeldioxydes lässt sich zweckmässiger Weise unterdrücken oder doch vermindern, wenn man den Eisenvitriol oxydirt, was sich durch angemessenen Zusatz von Natriumnitrat erreichen lässt. Statt jenes ursprünglich in *Nordhausen* und jetzt in Böhmen angewandten Vitrioles ist auch das Natriumpyrosulfat vorgeschlagen worden. Bei der Darstellung der Salpetersäure bleibt primäres Natriumsulfat als Rückstand, welches bei 300° bis 400° in Pyrosulfat übergeht:



$$2\,SO^4 HNa = OH^2 + S^2 O^7 Na^2$$

saures Natriumsulfat. Pyrosulfat.

Das letztere zerfällt weiter in Dinatriumsulfat (entwässertes Glaubersalz) und *Schwefeltrioxyd*, welches, in wenig Schwefelsäure aufgefangen, Pyroschwefelsäure, mit etwas mehr der ersteren die rauchende oder Nordhäuser Schwefelsäure darstellt. Noch leichter geht die Bildung des Trioxyds von statten, wenn man jenes Sulfat mit Magnesiumsulfat gelinde glüht:

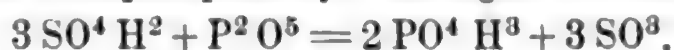
$$2\,SO^4 HNa + SO^4 Mg = OH^2 + (SO^4)^2 Mg Na^2 + SO^3.$$

Der Salzrückstand kann aufs neue mit Schwefelsäure ein-

gedampft und wieder zu dem gleichen Zwecke verwendet werden. Auch gelingt es allerdings, wie oben Seite 133 angedeutet, SO^2 und O in der Glühhitze zu SO^3 zu vereinigen, so dass gegenwärtig bedeutende Mengen des Trioxyds (Schwefelsäureanhydrids) fabricirt und in Blechdosen versandt werden. Dasselbe dient neben anderem bei der Reinigung des Paraffins (§ 173).

Eigenschaften. Die stärkste rauchende Schwefelsäure ist eine dickliche Flüssigkeit von 1.890 bis 1.900 spec. Gewicht, welche so energisch verkohlend wirkt, dass sie bei der geringsten Berührung mit Staub oder Schmutz braun wird. Sie raucht an der Luft, weil das so leicht verdampfbare Trioxyd abdunstet und sich mit Wasserdampf zu Nebeln von Schwefelsäure oder auch zu Ammoniumsulfat verdichtet, wenn die geringsten Mengen von Ammoniak in der Luft vorhanden sind. In der Kälte schiesst bei genügender Concentration Pyroschwefelsäure aus der rauchenden Schwefelsäure als krystallinische, bei 35 ° schmelzende Masse an, welche bei gelinder Erwärmung in SO^3 und $SO^4 H^2$ zerfällt.

Die rauchende Schwefelsäure ist eine Mischung von Pyroschwefelsäure und Anhydrid mit wenig wasserfreier Schwefelsäure. Sie gibt von 40 bis 50 ° an bis ungefähr 25 pC. Anhydrid (Trioxyd) ab, während im wesentlichen wasserfreie Säure zurückbleibt. Man stellt in der That das Schwefelsäure-Anhydrid durch Erwärmen der rauchenden Säure am bequemsten dar. Es bildet eine krystallinische, bei 14 °.8 schmelzende Masse, welche einerseits weit unter dieser Temperatur in flüssigem Zustande zu verharren, anderseits bei längerer Aufbewahrung bei 25 ° teilweise zu erstarren vermag. Bei Ausschluss von Wasser wird Lackmuspapier durch das Schwefeltrioxyd nicht gerötet; es löst sich in Wasser unter heftigem Zischen zu Schwefelsäure. So energisch auch diese Verbindung vor sich geht, so kann der Schwefelsäure doch das Wasser durch Phosphorpentoxyd entzogen werden:



$$3\,SO^4\,H^2 + P^2\,O^5 = 2\,PO^4\,H^3 + 3\,SO^3.$$

Statt der rauchenden Schwefelsäure in flüssiger Form wird neuerdings aus England ein krystallinisches Gemenge von un-

gefähr 40 Teilen Anhydrid und 60 Teilen $SO^4 H^2$ in eisernen Trommeln ausgeführt.

Prüfung. Das specifische Gewicht der rauchenden Schwefelsäure pflegt selten 1.855 bei 15 ° zu übersteigen; sie vermag bei dieser Concentration noch Indigo zu lösen, wozu sie am meisten gebraucht wird. An der Luft muss sie deutlich die weissen erstickenden Dämpfe ausgeben, darf nicht allzusehr gefärbt sein, beim Erhitzen höchstens einen nur unerheblichen Rückstand hinterlassen und soll namentlich frei von Stickstoffoxyden sein.

Geschichte. Es scheint, dass schon in sehr alter Zeit in Südindien durch Verbrennen von Schwefel mit Salpeter in irdenen Gefässen Schwefelsäure erhalten wurde.

Die Araber und die abendländischen Alchemisten des X. bis XIII. Jahrhunderts kannten wahrscheinlich die durch Calcination des Alauns zu gewinnende Schwefelsäure, worüber sich Albert der Grosse um diese Zeit bestimmter ausdrückte. Im XV. Jahrhundert beschrieb Basilius Valentinus die Darstellung der Säure aus Vitriol und auch durch Verbrennung des Schwefels mit Salpeter. Oleum vitrioli acidum findet sich 1640 im Inventar der Ratsapotheke zu Braunschweig. 1746 wurden in Birmingham, 1766 in Rouen zuerst Bleikammern eingerichtet, in Deutschland begann 1755 die fabrikmässige Gewinnung von Schwefelsäure aus Eisenvitriol. Clément-Desormes erkannte 1793 die Rolle der Salpetersäure und gründete darauf den fortlaufenden Betrieb der Schwefelsäurefabrication in den Bleikammern.

Die jährliche Production von Schwefelsäure von 1.884 spec. Gewicht (66 ° Baumé) beträgt mehr als 1 Million Tonnen, wovon 5/8 aus englischen Fabriken hervorgehen (vergl. S. 135).

Die rauchende Säure wird nur in Sachsen und Böhmen in geringer Menge dargestellt.

§ 41. Salpetersäure. — Acidum nitricum.

Vorkommen. Nitrate des Natriums, Kaliums, Calciums kommen in der Natur in reichlichen Mengen vor. Wasser,

Schnee und Hagelkörner pflegen Spuren von Nitraten und Nitriten, besonders die des Ammoniums zu enthalten. Im Wasser des Rheines bei Basel sind z. B. 1½ g Salpetersäure in 100 000 Litern in Form von Nitraten nachgewiesen worden.

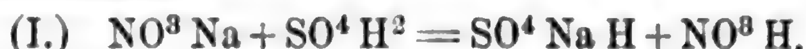
Bildung. In freiem Zustande treten geringe Mengen Salpetersäure auf, wenn electrische Funken sehr lange durch ein feuchtes Gemenge von 2 Vol. Stickstoff und 5 Vol. Sauerstoff schlagen, oder wenn in diesem Gasgemenge die Verbrennung von Wasserstoff oder organischen Körpern vor sich geht. Dagegen findet keine Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff statt, wenn diese Gase über glühenden Braunstein oder Platinschwamm streichen.

In Form von Ammoniak dem Sauerstoffe dargeboten, oxydirt sich der Stickstoff leichter zu Salpetersäure, wenn ein solches Gasgemenge durch ein glühendes Rohr getrieben wird, besonders bei Gegenwart von sehr fein zerteiltem Platin, Kupfer oder Nickel. Ammoniaksalze mit Schwefelsäure bei Gegenwart von Chromsäure, Bleihyperoxyd, Mennige oder Braunstein destillirt, liefern Salpetersäure. In vielen ähnlichen Fällen entsteht salpetrige Säure oder Untersalpetersäure.

Die Oxydation des Stickstoffes wird sehr befördert durch die Gegenwart von Basen. Ammoniak, das über glühendes Manganhyperoxyd oder Eisenoxyd geführt wird, liefert Nitrat, bei Luftzutritt mit Kupferpulver geschütteltes wässeriges Ammoniak gibt Nitrit. Stickstoffhaltige organische Substanzen veranlassen bei Gegenwart von Basen die Bildung von Nitraten, welchen vermutlich immer Nitrite vorausgehen. Die unter manigfaltigen Umständen auftretenden niedrigen Oxydationsstufen des Stickstoffes, nämlich das Stickoxyd NO, Salpetrigsäure-Anhydrid N^2O^3, salpetrige Säure NO^2H, die sogenannte Untersalpetersäure N^2O^4 (Stickstofftetroxyd), gehen sehr leicht in Salpetersäure über; nur dem Stickoxydul N^2O fehlt diese Fähigkeit.

Die Darstellung der rohen Säure von 1.328 *bis*

1.331 *sp. Gew.* beruht auf der Zersetzung des Natriumnitrates durch Schwefelsäure:



$$(I.)\quad NO^3\,Na + SO^4\,H^2 = SO^4\,Na\,H + NO^3\,H.$$

Wird diese Zerlegung mit Schwefelsäure von 1.6 spec. Gewicht (Kammersäure, § 37, S. 136) vorgenommen, so verläuft sie erfahrungsgemäs am ruhigsten und das zurückbleibende Natriumbisulfat ist so dünnflüssig, dass es leicht aus dem Zersetzungskasten abgelassen werden kann. Würde die Schwefelsäure nur in solcher Menge angewendet, dass neutrales (secundäres) Sulfat entstände, so liesse sich der zähflüssige oder ganz feste Rückstand nicht rasch genug entfernen; Schwefelsäure von höherer Concentration als 1.6 wirkt so stürmisch ein, dass die Masse stark schäumt und leicht übersteigt.

Der Gleichung (I.) entsprechen 85 Teile Natriumnitrat und 98 Teile Säure $SO^4\,H^2$; die oben genannte, durch Eindampfen in den Bleipfannen erhaltene Schwefelsäure enthält gegen 70 pC $SO^4\,H^2$, so dass von derselben 140 Teile erforderlich sind, also 17 Teile salpetersaures Natrium auf 28 Säure. Die Fabrikpraxis nimmt hauptsächlich mit Rücksicht auf die Feuchtigkeit des Nitrates mehr davon, z. B. 22 Teile auf 28 Säure. Die Zersetzung wird in gusseisernen Kesseln ausgeführt, deren Wände, soweit sie nicht von der Beschickung bedeckt werden, mit dicken Sandsteinplatten ausgekleidet sind; der Raum zwischen diesen und der Wand wird mit Hammerschlag gefüllt. Die ebenfalls steinerne Deckplatte besitzt zum Eintragen des Salpeters und zum Eingiessen der Schwefelsäure Öffnungen, deren Steinzeugstöpsel während der Arbeit mit Kitt aus Pfeifenerde und Wasserglas zu genügendem Schlusse gebracht werden.

Ebenso ist das thönerne Rohr eingekittet, welches die Dämpfe der Salpetersäure ableitet. Dasselbe mündet in einen Steinzeugkrug, aus dessen zweiter Öffnung ein zweischenkeliges Thonrohr zu einem andern Kruge geht, während ein ferneres Rohr die obere Hälfte des Kruges mit einem dritten Verdichtungskruge verbindet. Diesem reihen sich noch mehrere, je

nach Bedarf in grösserer oder geringerer Zahl an; einige enthalten zum vollständigeren Auffangen der Säure Wasser oder schwächere Salpetersäure.

Der Zersetzungskasten oder Kessel wird durch directe Feuerung erwärmt, sobald die erste Einwirkung nachlässt, welche beim Eingiessen der Schwefelsäure eintritt; die Entleerung des Kastens erfolgt, indem man einen kegelförmigen, am Grunde des Kastens sitzenden Zapfen in denselben hineintreibt und das Sulfat durch das Loch herausfliessen lässt.

Statt des oben beschriebenen Sandsteinkastens dienen in manchen Fabriken liegende gusseiserne Cylinder, welche gut widerstehen, wenn das Eisen so heiss gehalten wird, dass keine Verdichtung der Säure darauf stattfindet.

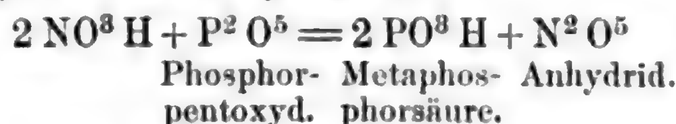
Zusammensetzung. Reine wasserfreie Säure würde folgenden Zahlen entsprechen:

N	14	22.2
3 O	48	76.2
H	1	1.6
$\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>\!N(OH)$	63	100.0

Eigenschaften. Spec. Gewicht bei 0° = 1.559; Siedepunct 86°. Aber eine solche Säure lässt sich nur mit ganz besonderer Sorgfalt darstellen. Man muss zu diesem Zwecke reinen, getrockneten Salpeter durch Schwefelsäure von 1.85 spec. Gewicht zersetzen, wodurch Salpetersäure von 1.5 spec. Gewicht erhalten wird, die aus 94 bis 95 pC Salpetersäure und nahezu 6 bis 5 pC Wasser besteht, wenn man nämlich von den darin vorkommenden niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffes absieht. Diese lassen sich durch einen Luftstrom von 15° grösstenteils austreiben. Destillirt man alsdann die Salpetersäure mit 4 Teilen concentrirter Schwefelsäure vorsichtig bei ungefähr 86 bis 88°, so erhält man nahezu reine Salpetersäure, welche bei —40° krystallisirt. Sie kann nicht rectificirt werden, da sie alsbald zu zerfallen beginnt, wenn man sie erwärmt. In geschlossener Röhre erhitzt gibt sie Sauerstoff, rotgelbes Gas, das aus N^2O^3 und N^2O^4 besteht, jedoch bald weiter in NO und NO^2 zerfällt, und farblose

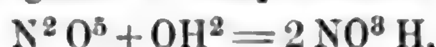
flüssige Säure. Noch aus Salpetersäure, welche nur 1 pC NO^3H enthält, entwickelt sich bei 250° rotgelber Dampf.

Wasserfreie Salpetersäure NO^3H raucht an der Luft, indem die in letzterer vorhandenen Spuren von Ammoniak die Bildung von Ammoniaknitrat veranlassen, welches in Nebelform auftritt. Wenn die Säure unter beständiger Abkühlung unter 0° allmählich mit etwas mehr als gleich viel Phosphorpentoxyd vermischt und dann äusserst langsam destillirt wird, indem man das Steigen der Masse immer wieder durch Abkühlung verhindert, so erhält man in der Vorlage grosse Krystalle des *Salpetersäure-Anhydrides*:



$$2\,NO^3H + \underset{\text{Phosphor-pentoxyd.}}{P^2O^5} = \underset{\text{Metaphosphorsäure.}}{2\,PO^3H} + \underset{\text{Anhydrid.}}{N^2O^5}$$

Dieselben zerfallen sehr leicht, besonders im Sonnenlichte, und in der Wärme in Sauerstoff und Stickstoffdioxyd, obwohl sie sich bei 29° unzersetzt schmelzen lassen; mit Wasser erhitzen sie sich und gehen in Salpetersäure über:



$$N^2O^5 + OH^2 = 2\,NO^3H.$$

§ 42. Reine Salpetersäure. — Acidum nitricum purum.

Darstellung. Zu den meisten pharmaceutischen Arbeiten dient Salpetersäure von 1.185 spec. Gewicht bei 15° mit 30 pC Gehalt an NO^3H, welche durch Rectification der rohen Säure erhalten wird. Ist letztere stark mit Schwefelsäure verunreinigt, so kann es zweckmässig sein, Salpeter zuzusetzen, doch wird dadurch die Rectification erschwert und der Vorteil ist meist zu gering, um die Retorte beim Sieden durch das nun unvermeidliche Stossen der Gefahr des Springens auszusetzen. Salpetersäure ohne diesen Zusatz lässt sich auf freiem Feuer rectificiren. Die zuerst übergehenden Anteile sind chlorhaltig, wenn dieses bei der rohen Salpetersäure der Fall war. Man sammelt daher als reine Säure erst die chlorfreie Portion. In der Regel wird das specifische Gewicht des Destillates höher sein, als 1.185, so dass es bis auf jene Zahl zu verdünnen ist.

Sollte es darauf ankommen, die Säure von Stickoxyd, salpetriger Säure und Untersalpetersäure oder Stickstoffdioxyd zu befreien, so ist bei 17 bis 20° ein Strom trockener Luft oder CO^2 durch dieselbe zu führen, bis sie entfärbt ist.

Eigenschaften. Den Metallen gegenüber verhält sich die Salpetersäure verschieden. Mit Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismut liefert sie hauptsächlich Nitrite, Wasser und Nitrate, mit Zinn, Zink, Cadmium, Magnesium, Aluminium, Blei, Eisen und den Alkalimetallen hingegen Ammoniak und *Hydroxylamin* $NH^2(OH)$. Dieses letztere bildet sich z. B. reichlich, wenn man in einer Kohlensäure-Atmosphäre 35 Teile granulirtes Zinn mit 5 ccm Salpetersäure (1.42 spec. Gewicht) und 58 ccm rauchender Salzsäure (1.17) übergiesst und abkühlt. Die angemessen verdünnte, vermittelst Schwefelwasserstoff von Zinn befreite Auflösung des salzsauren Hydroxylamins dampft man ein, löst dieses Salz in Alcohol, welcher den Salmiak nicht aufnimmt und bringt das Filtrat mit der zu berechnenden Menge verdünnter Schwefelsäure zur Trockne. Aus dem Sulfate des Hydroxylamins wird letzteres, durch Barytwasser abgeschieden, in wässeriger Lösung rein erhalten. Diese reagirt stark alkalisch auf Lackmus, ist aber geruchlos und liefert bei der Destillation grösstenteils Ammoniak neben sehr geringen Mengen unzersetzten Hydroxylamins. Mit Säuren verbindet sich dieses zu krystallisirbaren Salzen.

Mit den meisten, namentlich mit den anorganischen Basen bildet die Salpetersäure in Wasser reichlich lösliche Verbindungen; so gut wie unlöslich ist das Nitrat des Cinchonamins, des Alcaloïdes der Rinde der Remijia Purdieana WEDDELL.

Zur *Erkennung der Salpetersäure* dient ausser den bei BRUCIN (§ 322), Seite 88 und 160 erwähnten Reactionen besonders das Verhalten der Säure zu *Diphenylamin* $(C^6H^5)^2NH$. 1 Teil des letztern wird mit möglichst wenig Wasser angerieben und nach und nach in 100 Teilen Schwefelsäure (1.84 spec. Gewicht) gelöst. Die auf Salpetersäure zu prüfende neutralisirte Flüssigkeit bringt man nötigenfalls durch Ein-

dampfen auf das Volum von 1 oder 2 ccm, fügt einen Tropfen frisch bereiteter Diphenylaminlösung und 2 bis 4 ccm Schwefelsäure zu, ohne die Erwärmung zu vermeiden. Die geringste Spur eines Nitrates verrät sich durch eine reiche blaue Färbung der ganzen Flüssigkeit; die Empfindlichkeit der Reaction wird bisweilen durch Zusatz einer höchst geringen Menge Chlornatrium noch gesteigert. Es ist notwendig, sich durch Gegenversuche zu überzeugen, dass nicht etwa das Wasser, dessen man sich hierbei bedient, Nitrate oder Nitrite enthält. Diese letzteren (wie übrigens auch die Chlorate, Bromate, Jodate, Permanganate und Chromate) verhalten sich zu Diphenylamin wie die Nitrate oder die Salpetersäure. Hingegen gibt das Meta-Phenylendiamin $C^6H^4(NH)^2$, in gleicher Art verwendet wie das Diphenylamin, nur mit Nitrit oder salpetriger Säure eine gelbrote Lösung.

Auch die Pyrogallolcarbonsäure (§ 256) kann als Reagens auf Salpetersäure benutzt werden.

Prüfung. Die *reine Säure* von 1.185 spec. Gewicht muss farblos und ohne Rückstand flüchtig sein. Da der Chilisalpeter bisweilen Jod enthält, so kann sich der Salpetersäure Jodsäure oder auch, infolge des Zerfalles der letzteren bei der Rectification, Jod beimischen. Verdünnt man eine solche Säure mit 5 Vol. Wasser und tropft ein wenig Schwefelwasserstoffwasser zu, so werden Jod und Schwefel ausgeschieden; ersteres geht beim Schütteln mit roter Farbe in Chloroform oder Petroleum über: $2\,JO^3H + 5\,SH^2 = 6\,OH^2 + 5\,S + 2\,J$.

Verfährt man nicht vorsichtig mit dem Zusatze von Schwefelwasserstoff, so liefert das frei gewordene Jod sofort farblose Jodwasserstoffsäure: $2\,J + SH^2 = S + 2\,HJ$.

Wenn man durch Jodsäure verunreinigte Salpetersäure mit Zinn schwach erwärmt, so gibt die erstere ihren Sauerstoff an das Metall ab, während sich das Jod abscheidet.

Frei in der Salpetersäure vorhandenes Jod wird beim Schütteln mit den geeigneten Lösungsmitteln (siehe bei Jod, Seite 15) von diesen aufgenommen.

Um auf Schwefelsäure und Salzsäure zu prüfen, verdünnt

man die Salpetersäure zuvor mit 5 Teilen Wasser, da Baryumnitrat und Silbernitrat in Salpetersäure wenig löslich sind und sich ausscheiden könnten. Salpetrige Säure wird durch Jodkalium aufgefunden, indem sie die Ausscheidung von Jod veranlasst: $2\,NO^2 H + KJ = OH^2 + NO + NO^2 K + J.$

Salpetrige Säure. — Stickoxyd. — Kaliumnitrit.

Nicht weniger empfindlich ist die Reaction der salpetrigen Säure auf Kaliumpermanganat; die Auflösung dieses Salzes wird durch jene Säure entfärbt, indem sie sich zu Salpetersäure oxydirt.

Wenn die zu officinellen Zwecken bestimmte Salpetersäure, in zerstreutem Lichte aufbewahrt, sich bei Luftzutritt nicht gefärbt zeigt, so kann sie nur sehr geringe Mengen salpetriger Säure oder Stickoxyd enthalten, welche kaum irgendwo nachteilig sein werden; jene Proben auf salpetrige Säure gehen daher für die Praxis zu weit.

Um auf Arsen zu prüfen, übersättigt man die Säure stark mit Ätznatron, gibt ein Gemenge von Eisenfeile und Zinkfeile dazu, erwärmt nötigenfalls und beobachtet in der bei Salzsäure (§ 36, S. 130) angegebenen Weise, ob sich Arsen ausscheidet und Arsenwasserstoff entwickelt.

Die *rohe Salpetersäure* pflegt Chlor, Schwefelsäure, Jodsäure, auch wohl geringe Mengen von Natriumsulfat zu enthalten.

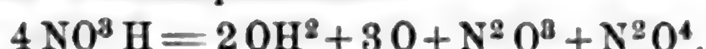
§ 43. Rauchende Salpetersäure. — Acidum nitricum fumans.

Nimmt man bei der Destillation der Salpetersäure die doppelte Menge Natriumnitrat, d. h. 2 Mol. auf 1 Mol. Schwefelsäure, so geht die Zersetzung zuerst in der Seite 147 angedeuteten Weise vor sich. Wenn die Hitze gesteigert wird, so bleibt hingegen neutrales Natriumsulfat zurück:

$$(II.)\quad 2\,NO^3 Na + SO^4 H^2 = SO^4 Na^2 + 2\,NO^3 H,$$

aber die erst in höherer Temperatur auftretende Salpetersäure

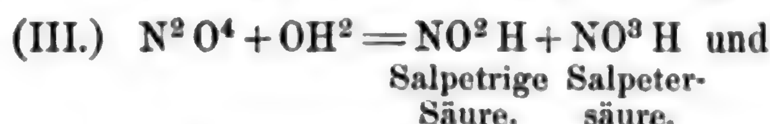
zerfällt dann in Sauerstoff und roten Dampf von Salpetrigsäure-Anhydrid und Untersalpetersäure:



$$4\,NO^3H = 2\,OH^2 + 3\,O + N^2O^3 + N^2O^4.$$

Doch kann die Zersetzung je nach der Temperatur und andern Umständen einen verschiedenen Verlauf nehmen. Die salpetrige Säure zerfällt während der Destillation leicht in Stickoxyd NO und Sauerstoff, oder in Berührung mit der zuerst übergegangenen wässerigen Salpetersäure in Stickoxyd und Salpetersäure: $3\,N^2O^3 + OH^2 = 4\,NO + 2\,NO^3H$.

Auch die Untersalpetersäure kann sich zum Teil entsprechend der einen oder andern der folgenden Gleichungen zersetzen:



(III.) $N^2O^4 + OH^2 = NO^2H + NO^3H$ und
Salpetrige Säure. Salpetersäure.

$$3\,N^2O^4 + 2\,OH^2 = 2\,NO + 4\,NO^3H$$

oder einfach in $2\,NO^2$ zerfallen.

Auch in dem abgekühlten roten Destillate finden noch weitere Änderungen in der Anordnung und Verbindung des Sauerstoffes und Stickstoffes statt. N^2O^4 besteht eigentlich nur in der Kälte und bildet bei -9^0 farblose Krystalle, welche zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, die aber schon von 0^0 ab gelb wird und gelbrote, mit steigender Temperatur immer dunklere Dämpfe von NO^2 ausgibt. Aus Gleichung (III) geht hervor, dass die sogenannte Untersalpetersäure (Stickstofftetroxyd) als gemischtes Anhydrid der Salpetersäure und salpetrigen Säure aufzufassen ist:

$$N^2O^5 + N^2O^3 = 2\,N^2O^4 = 2\,ON\,O\,NO^2.$$

Eine wahre Untersalpetersäure $N^2O^5H^2$ gibt es nicht.

Die rauchende Salpetersäure wirkt vermöge des Gehaltes an niedrigeren, schon bei gewöhnlicher Temperatur dampfförmigen Oxydationsstufen des Stickstoffes sehr rasch und kräftig oxydirend, so dass sie zu einzelnen, namentlich auch chirurgischen Zwecken, der farblosen, nicht rauchenden Säure vorgezogen wird. Dieser letzteren kann man jene gelbroten Oxyde des Stickstoffes beigeben, ohne die Temperatur bei der Destil-

lation der Salpetersäure so hoch steigern zu müssen, wie bei Gelegenheit der Gleichung (II), Seite 152, erwähnt wurde.

Wählt man die Verhältnisse nach Seite 147 (I), so lässt sich doch eine gelbrote rauchende Säure gewinnen, wenn man nur dem Salpeter vor der Destillation eine kleine Menge eines leicht oxydirbaren Körpers, z. B. 3 bis 4 pC Stärkemehl, zumischt. Letzteres wird auf Kosten der in Freiheit gesetzten Salpetersäure zunächst zu Oxalsäure oxydirt und das Product enthält entsprechende Mengen von NO^2.

§ 44. Königswasser. — Acidum chloro-nitrosum.

Eine Mischung von Salpetersäure und Salzsäure, gewöhnlich 1 Teil des ersteren (1.185 spec. Gewicht) und 3 Teile Salzsäure (1.124), die man nur im Augenblicke des Bedarfes zusammengiesst. Das Gemenge wird bald gelb, indem Chlor, Stickstoffdioxyd und die Verbindungen Nitroxylchlorid NO^2Cl und Nitrosylchlorid NOCl auftreten. Die beiden letzteren sind, wie das Chlor, imstande, Gold aufzulösen, worauf sich die Benennung Königswasser bezieht. Die beiden Chloride können auf anderem Wege rein dargestellt werden und sind bei 5° dampfförmig, das erstere von gelber, das Nitrosylchlorid von mehr rotgelber Farbe. Dieses zerfällt mit Wasser in Salzsäure und salpetrige Säure: $NOCl + OH^2 = HCl + NO^2H$ und entsprechend das Nitroxylchlorid: $NO^2Cl + OH^2 = HCl + NO^3H$.

Das Nitroxylchlorid ist imstande, sich mit Terpēnen zu verbinden (§ 269).

Geschichte. Die arabischen Chemiker, z. B. Geber, im VIII. Jahrhundert, destillirten Salpeter mit Kupfervitriol und Alaun und erhielten so Salpetersäure, wie vermutlich schon vor ihnen die Ägypter. Im XV. Jahrhundert wurde die Säure als Scheidewasser bezeichnet und zur Trennung von Gold und Silber benutzt. Paracelsus lehrte schon, dieselbe mit Silber von Salzsäure zu reinigen. Glauber stellte ungefähr 1648, wohl nicht zuerst, rauchende Salpetersäure dar. Lavoisier

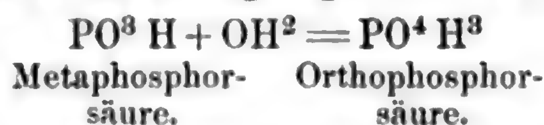
zeigte 1776, dass die Salpetersäure Sauerstoff enthalte und CAVENDISH bewies 1784, dass sie aus Stickstoff und Sauerstoff bestehe. SCHEELE machte 1786 auf die salpetrige Säure aufmerksam.

§ 45. Phosphorsäure.

Vorkommen. Phosphorsäure findet sich in Form von Phosphaten in allen drei Naturreichen (vergl. bei Phosphor Seite 28).

Bildung. Phosphor verbrennt in vollkommen trockener Luft zu weissen Flocken von Phosphorpentoxyd oder Phosphorsäure-Anhydrid P^2O^5, welche mit grösster Begier Wasser anziehen und sich unter starker Wärmeentwickelung langsam in Wasser lösen, wobei, besonders in der Kälte, *Metaphosphorsäure* entsteht: $P^2O^5 + OH^2 = 2\,PO^3H$.

Letztere nimmt langsam noch ein Mol. Wasser auf, wenn sie in der Kälte in wässeriger Lösung stehen bleibt, und geht in die gewöhnliche oder *Orthophosphorsäure* über:

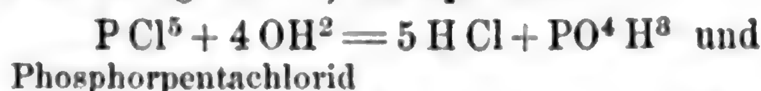


$$PO^3H + OH^2 = PO^4H^3$$

Metaphosphorsäure. Orthophosphorsäure.

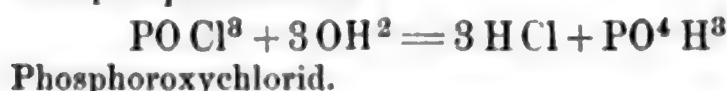
Mit heissem Wasser verwandelt sich das Anhydrid sogleich in Orthosäure: $P^2O^5 + 3\,OH^2 = 2\,PO^4H^3$.

Wird der Phosphor mit Chlor oder mit Chlor und Sauerstoff zugleich gesättigt, so liefern auch diese Verbindungen, mit Wasser zusammengebracht, Phosphorsäure:



$$PCl^5 + 4\,OH^2 = 5\,HCl + PO^4H^3 \text{ und}$$

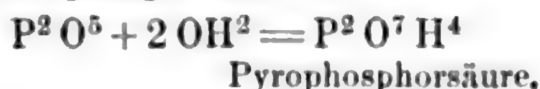
Phosphorpentachlorid



$$POCl^3 + 3\,OH^2 = 3\,HCl + PO^4H^3$$

Phosphoroxychlorid.

Wenn dem Pentoxyd äusserst langsam Wasser dargeboten wird, so entsteht neben der Orthophosphorsäure auch *Pyrophosphorsäure, Diphosphorsäure:*



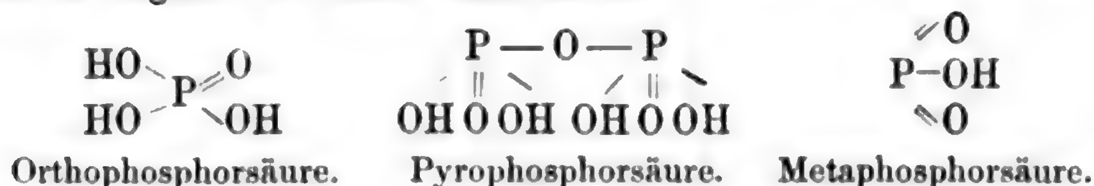
$$P^2O^5 + 2\,OH^2 = P^2O^7H^4$$

Pyrophosphorsäure.

Reichlicher erhält man diese durch Abdampfen der gewöhnlichen Säure in einer Platinschale bei einer 213° nicht überschreitenden Temperatur, am besten aber aus dem Bleisalze $P^2O^7Pb^2$, welches man vermittelst des Natriumpyrophosphates (§ 74) darstellt, mit Wasser zerreibt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die Orthophosphorsäure ist die allein beständige Säure des Phosphors, die wässerigen Lösungen der beiden andern eben genannten Säuren gehen in der Kälte allmählich in Orthophosphorsäure über, sehr rasch beim Erwärmen.

Die Beziehungen dieser drei Phosphorsäuren lassen sich durch folgende Formeln ausdrücken:



Orthophosphorsäure. Pyrophosphorsäure. Metaphosphorsäure.

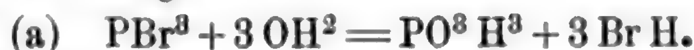
In diesen Säuren erscheint der Phosphor fünfwertig; gibt man der in § 7, Seite 31 erwähnten Unterphosphorsäure die Formel: O P(OH) — O — P(OH)(OH) OH OH, so würde ein Atom Phosphor als fünfwertig, das andere als dreiwertig aufzufassen sein.

Darstellung der wässerigen Orthophosphorsäure. Der Phosphor wird durch Digestion mit Salpetersäure von 1.18 bis 1.20 spec. Gewicht von Unreinigkeiten befreit, welche besonders in der oberflächlichen Kruste enthalten sein können. Zur Oxydation selbst dient durchaus nur eine Salpetersäure von angegebener Concentration; stärkere führt zu Explosionen und schwächere wirkt zu langsam. Man erwärmt 13 Teile Säure gelinde mit 1 Teil Phosphor in einer geräumigen Retorte solange, bis eine etwas lebhaftere Einwirkung eben einzutreten beginnt, welche durch genaueste Überwachung des Feuers je nach Erfordernis eingeschränkt oder gesteigert wird. Dieses lässt sich am sichersten bei freiem Holzkohlenfeuer erreichen. Eine heftigere Einwirkung pflegt einzutreten, wenn ungefähr 5 Teile Destillat übergegangen sind, indem dann erst die phosphorige Säure PO^3H^3 vollständig zu Phosphorsäure oxydirt

wird, wobei in reichlichen Mengen auch gelbroter Dampf von Stickstoffdioxyd auftritt. Bei der grossen Beweglichkeit der Molecüle in den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes wird die ganze Oxydation je nach Umständen einen verschiedenen Gang einschlagen. Indem die Salpetersäure Sauerstoff an den Phosphor abgibt, wird sie in $N^2 O^3$ und NO^2 (siehe § 43, S. 153) zerfallen und durch ihren Wasserstoff weitere Reduction dieser beiden Oxyde veranlassen.

Die überdestillirte saure Flüssigkeit wird von Zeit zu Zeit vorsichtig zurückgegossen, solange noch ungelöster Phosphor zu sehen ist und sich phosphorige Säure in der Retorte nachweisen lässt. Rascher, aber nicht so bequem und weniger öconomisch kann man zum Ziel kommen, wenn man die Säure zuerst allein erwärmt und ein Stückchen Phosphor einträgt. So heftig auch die Oxydation vor sich geht, so bleibt doch bei der geringen Menge Phosphor die Einwirkung ungefährlich. Ist sie vorüber, so erwärmt man nötigenfalls aufs neue und wirft allmählich sämtlichen Phosphor in die Säure.

Die Wirkung der Salpetersäure lässt sich in bequemer Weise durch Brom unterstützen. Bringt man ein wenig des letztern unter Wasser mit Phosphor zusammen, so entsteht hauptsächlich das flüssige, farblose Phosphortribromid, worin sich der überschüssige Phosphor löst; beim Umschütteln wird er durch das Wasser wieder abgeschieden, bleibt aber meist schon der Temperaturerhöhung wegen flüssig. Gleichzeitig wird das Bromid durch das Wasser in phosphorige Säure und Bromwasserstoff zerlegt:



$$(a)\quad PBr^3 + 3\,OH^2 = PO^3\,H^3 + 3\,Br\,H.$$

Fügt man jetzt Salpetersäure bei, so bilden sich Phosphorsäure und niedrigere Stickstoffoxyde und das Brom wird wieder frei:

$$(b)\quad PO^3\,H^3 + 3\,Br\,H + 5\,NO^3\,H = 4\,OH^2 + 3\,Br + 5\,NO^2 + PO^4\,H^3.$$

Entsprechende Zersetzung erleidet auch das vorübergehend in gelben Flocken auftretende Phosphorpentabromid:

$$P\,Br^5 + 4\,OH^2 = PO^4\,H^3 + 5\,Br\,H.$$

Solange noch Phosphor vorhanden ist, wirft sich das

Brom wieder auf denselben, bis er bei ausreichendem Zusatze von Salpetersäure vollständig in Phosphorsäure übergegangen ist, wozu eine kleine Menge Brom genügt. Je nach der Concentration der Salpetersäure und dem Bromzusatze verläuft der Process entweder mit gefährlichster Heftigkeit oder vollkommen sicher und ruhig.

Wenn man z. B. zu 18 g Phosphor und 40 g Wasser nach und nach 1 g Brom, gelöst in 50 g Wasser, gibt, und nach einiger Zeit allmählich 200 g Salpetersäure von 1.25 spec. Gewicht hinzufügt, so beginnen die Reactionen (a) und (b) von selbst oder doch bei Wasserbadtemperatur und verlaufen bei 15° ganz ruhig. Um die Oxydation des Phosphors zu vollenden, genügt gelinde Erwärmung im Wasserbade; überhaupt hat man es vollkommen in der Hand, durch *vorsichtige* Vermehrung des Broms oder der Salpetersäure die Arbeit angemessen zu beschleunigen oder die Einwirkung durch Zugiessen von warmem Wasser abzuschwächen. Statt des Broms kann auch Jod dienen und ein sehr geringer Zusatz der letzteren ist nicht unzweckmässig, wenn man mit Brom arbeitet, indem das Jod den Phosphor sehr leicht in die rote Modification überführt, welche durch Salpetersäure oxydirt wird.

Die Oxydation des Phosphors nach den eben auseinandergesetzten Methoden schreitet immerhin verhältnismässig noch langsam vor, weil derselbe der Säure nicht genug Angriffspuncte darbietet. Pulverförmiger Phosphor der unschmelzbaren roten Modification kann ohne Gefahr viel rascher oxydirt werden, ist jedoch für diese Verwendung zu teuer. Man kann aber die Berührungspuncte zwischen gewöhnlichem Phosphor und Salpetersäure in höchst wirksamer Weise unendlich vermehren, indem man folgendermassen verfährt. Man bringt 1 Teil mit Salzsäure und Salpetersäure ausgewaschenen, dann geglühten Amiant in einen geräumigen Kolben mit mindestens 3 dm langem Halse, dessen Öffnung mit einem Glasstöpsel nur lose zu schliessen ist. Auf den Amiant giesst man 5 bis 6 Teile Salpetersäure von 1.2 spec. Gewicht und bewirkt durch heftiges Schütteln eine vollständige Durchtränkung desselben,

worauf der Kolben im Wasserbade erwärmt wird. Der Phosphor wird jetzt unter Schütteln des Amiants in kleinen Stückchen so allmählich eingetragen, dass die Wärmeentwickelung zweckmässig eingeschränkt bleibt. Dieses lässt sich sehr leicht durch Schwenken des Kolbens erreichen. Ist endlich soviel Phosphor verwendet, als das Gewicht des Amiants betrug, so gibt man noch soviel Salpetersäure zu, dass 7 bis 8 Teile derselben auf 1 Teil Phosphor kommen, und erwärmt im Wasserbade weiter, bis auch nach Abkühlung des Kolbens kein Phosphor mehr zu erblicken ist; die wenigen noch übrigen Stückchen sind in die rote Modification übergegangen, daher leicht zu finden.

Aus dem Amiantbrei lässt sich die saure Flüssigkeit vollständig wegwaschen; bei gehöriger Concentration derselben in einer Porzellanschale, besser in Platin oder Silber, trübt sie sich plötzlich, indem durch die phosphorige Säure Arsen abgeschieden wird:

$$AsO^4H^3 + PO^3H^3 = PO^4H^3 + AsO^3H^3$$ und weiter

Arsensäure. Phosphorige Säure. Arsenige Säure.

$$2\,AsO^3H^3 + 3\,PO^3H^3 = 3\,OH^2 + 3\,PO^4H^3 + 2\,As.$$

Man verdünnt die Flüssigkeit mit dem vierfachen Gewichte Wasser, filtrirt am besten durch Amiant oder Glaswolle und fällt den Rest des Arsens durch Schwefelwasserstoff. Es bleibt nur noch übrig, während des Eindampfens der gereinigten Säure durch gelegentlichen Zusatz von Salpetersäure die Oxydation der phosphorigen Säure zu vollenden und endlich die Stickoxyde auszutreiben.

Zur Darstellung kleinerer Mengen von Phosphorsäure ist dieses Verfahren nicht nur das förderlichste, sondern auch das billigste.

Die Oxydation des Phosphors muss in jedem Falle zu Ende geführt werden; phosphorige Säure könnte bei weiterem Eindampfen in starker Hitze durch Bildung von Phosphorwasserstoffgas Verlust bringen: $4\,PO^3H^3 = 3\,PO^4H^3 + PH^3$.

Schliesslich wird die saure Flüssigkeit, sei sie mit oder ohne Brom und Jod erhalten, in einer Retorte eingekocht, bis sie keine roten Dämpfe mehr liefert und endlich in offener Schale, am besten in einer Platinschale, unter Umrühren concentrirt, bis die letzte Spur Salpetersäure, salpetriger Säure oder Brom und Jod verschwunden ist, was durch Prüfung mit Indigolösung und Silbernitrat erforscht werden muss. Ferner ist auch zu prüfen, ob das Präparat nicht noch phosphorige Säure enthält. Man erteilt der verdünnten Phosphorsäure zu diesem Zwecke durch einige Tropfen Kaliumpermanganatlösung eine schwach rote Färbung, welche sich in reiner Säure unverändert hält, aber durch phosphorige Säure, zumal in der Wärme, rasch aufgehoben wird. Ebenso erzeugt letztere in Mercuronitratlösung (§ 125) einen schwärzlichen Niederschlag, reine Phosphorsäure einen gelblichen. Aus Silbernitratlösung wird durch phosphorige Säure metallisches Silber in dunkelbraunen Flocken gefällt, besonders wenn die Flüssigkeit nahezu mit Ammoniak neutralisirt und erwärmt wird.

Ist noch phosphorige Säure vorhanden, so muss sie durch Erwärmen mit Salpetersäure in Phosphorsäure übergeführt werden; wenn auch der phosphorigen Säure keineswegs die ihr früher zugeschriebenen giftigen Wirkungen zukommen, so ist sie doch ihres abweichenden chemischen Verhaltens wegen als unzulässige Verunreinigung der Phosphorsäure zu erachten.

Man verdünnt weiterhin eine Probe der Säure mit 5 Teilen Wasser, erwärmt sie und leitet bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff durch, worauf man die vollständig mit diesem Gase gesättigte Flüssigkeit stehen lässt. Sie kann erst dann als arsenfrei gelten, wenn sich auch nach einigen Tagen keine gelben Flocken von Schwefelarsen zeigen. Wenn dieses jedoch, wie fast immer, der Fall ist, so muss die ganze Menge der Phosphorsäure auf diese Art von Arsen befreit werden.

Hierauf wird die klar filtrirte Säure auf das spec. Gewicht von 1.120 gebracht, welches 20 pC an Säure PO^4H^3 entspricht.

Zusammensetzung der wasserfreien Orthophosphorsäure:

P	31	31.63				
4 O	64	65.30	oder	P^2O^5	142	72.45
3 H	3	3.07		$3\,OH^2$	54	27.55
PO^4H^3	98	100.00		$2\,PO^4H^3$	196	100.00

Eigenschaften. Eine Flüssigkeit von dieser Zusammensetzung, erhalten durch Abdampfen der verdünnten officinellen Phosphorsäure im Wasserbade und zuletzt bei einer höheren Temperatur, welche jedoch 140° nicht überschreiten darf, ist dickflüssig und zeigt bei 15° ein spec. Gewicht von 1.88; im Wasserbade allein erreicht man nur ein spec. Gewicht von 1.824.

Phosphorsäure, welche man mindestens bis zu 1.80 spec. Gewicht abdampft, erstarrt bisweilen, in der Kälte über Schwefelsäure hingestellt, zu harten Krystallen von der oben angegebenen Zusammensetzung, welche bei 41° schmelzen. Es genügt auch wohl, einen Krystall eines wasserfreien Salzes, z. B. Kaliumsulfat, in jene concentrirte Phosphorsäure zu werfen, um ihre Krystallisation herbeizuführen. Die geringste Menge Feuchtigkeit reicht hin, um die Krystalle der Phosphorsäure zu verflüssigen.

Die Phosphorsäure schmeckt und reagirt sehr sauer, ist geruchlos und auch nach genauer Sättigung mit Ammoniak farblos. In dieser letzteren Flüssigkeit, nicht in der freien Säure, erzeugt Silbernitrat einen gelben Niederschlag PO^4Ag^3, welcher in Ammoniak, in Salpetersäure und Phosphorsäure sehr leicht löslich ist.

Kocht man die verdünnte Säure, so geht mit den Wasserdämpfen keine Phosphorsäure weg. Hat die Flüssigkeit die Zusammensetzung PO^4H^3 erreicht, so verliert sie erst bei ungefähr 200° noch mehr Wasser und geht in Pyrophosphorsäure über, welcher sich allmählich Metaphosphorsäure beimischt. Wenn man die Hitze noch mehr steigert, so bleibt letztere rein zurück und verdampft endlich in der Rotglühhitze unverändert.

Wird gepulverter Phosphor mit Phosphorsäure von 1.120 spec. Gewicht digerirt, so zeigt diese sehr bald einen Gehalt an phosphoriger Säure.

Im Wasserbade bis zu 1.824 spec. Gewicht concentrirte Säure äussert manche Wirkungen der Schwefelsäure von gleichem specifischem Gewichte. Wie diese verwandelt die erstere das Papier in Pergamentpapier, jedoch ohne es bei längerer Berührung zu verkohlen; dieses geschieht erst in der Wärme.

Lässt man Papier oder Baumwolle in der kalten, concentrirten Phosphorsäure aufquellen, wäscht aus und bestreut die gallertartige Masse mit Jod, so nimmt sie dieselbe blaue Farbe an, wie bei gleicher Behandlung mit Schwefelsäure.

Prüfung. Obschon die wässerige Phosphorsäure nicht destillirbar ist, so lassen sich einige Tropfen derselben in offener Platinschale bei Glühhitze zuletzt doch verflüchtigen. Hierbei würden erhebliche Mengen feuerbeständiger Verunreinigungen zum Vorschein kommen, übrigens auch schon Niederschläge geben, wenn die Säure mit Ammoniak neutralisirt wird. Auf Arsen prüft man in der bei Salzsäure (S. 130) erwähnten Art vermittelst Stanniol, Zinnchlorür oder Silberpapier, mit Schwefelwasserstoff auf die dadurch aus saurer Lösung fällbaren Metalle und auf *Arsen* zugleich. Niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffes, phosphorige (vergl. oben, S. 160) und arsenige Säure würden Kaliumpermanganat entfärben. Um auf Salpetersäure und die niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffes zu prüfen, vermischt man die Phosphorsäure mit gleich viel concentrirter Schwefelsäure und lässt nach Abkühlung bis auf 40° eine kalte, gesättigte Auflösung von Eisenvitriol möglichst langsam an die Oberfläche des Säuregemisches fliessen. War die Phosphorsäure rein, so entsteht nicht die für *Salpetersäure* und die andern *Oxyde des Stickstoffes* (N^2O ausgenommen) bezeichnende braune oder braunrote Zone. Noch schärfer ist die in § 42, S. 150 erwähnte Reaction mit Diphenylamin, um die geringsten Spuren Salpetersäure kenntlich zu machen.

Auf phosphorige Säure und Arsensäure kann gleichzeitig vermittelst Schwefeldioxyd geprüft werden:

$$PO^3 H^3 + 2 SO^2 + OH^2 = SO^4 H^2 + PO^4 H^3 + S.$$

Mit einem Teile des frei gewordenen Schwefels verbindet sich das gleichzeitig durch das Schwefeldioxyd und die phosphorige Säure reducirte Arsen und fällt als $As^2 S^3$ mit dem Schwefel nieder.

Endlich ist die Phosphorsäure auch auf Ammoniak, Schwefelsäure, Salzsäure, Zink und Eisen zu prüfen.

Wenn dieselbe rein befunden worden ist, so ergibt sich die Richtigkeit ihres Gehaltes aus dem specifischen Gewichte. Durch Titriren mit Normal-Alkalilösung und Lackmus kann die Gehaltsbestimmung nicht ausgeführt werden. Die Farbenübergänge beim Sättigen einer mit jenem Farbstoffe rot gefärbten Phosphorsäure sind nicht scharf; zuerst bildet sich das sauer reagirende Salz $PO^4 H^2 Na$, hierauf $PO^4 H Na^2$ und endlich $PO^4 Na^3$. Diese beiden letzteren aber reagiren schon alkalisch auf Lackmus.

Manche andere Farbstoffe zeigen nur die freie Phosphorsäure an und werden durch das auf Lackmuspapier sauer reagirende Salz $PO^4 H^2 Na$ nicht verändert.

Helianthin (Dimethylanilinazobenzolsulfosaures Ammonium oder Orange III) z. B. wird durch die freie Säure rot gefärbt; sobald ein Atom H durch Alkalimetall verdrängt, also das eben genannte „saure" Phosphat entstanden ist, verschwindet die Rötung sehr scharf. Der Cochenillefarbstoff wird umgekehrt durch Alkali violettrot, durch freie Phosphorsäure gelb. Lässt man also zu einer durch Cochenille gelb gefärbten Phosphorsäure Normalalkali fliessen, bis die Flüssigkeit eben rotgelb wird, so ist genau $^1/_3$ der gesamten Acidität der Säure gesättigt. Aus den auf diese Art gewonnenen Zahlen lässt sich der Gehalt an Phosphorsäure berechnen.

Wenn die eben erwähnte Bildung eines sauren Phosphates, z. B. des Natriumsalzes, herbeigeführt worden ist und man

Silbernitrat zusetzt, so erhält man immer nur einen gelben Niederschlag von $PO^4 Ag^3$:

$$PO^4 H^2 Na + 3 NO^3 Ag = NO^3 Na + 2 NO^3 H + PO^4 Ag^3.$$

Die frei gewordene Salpetersäure hält einen Teil des Silberphosphates in Lösung, lässt ihn aber fallen. wenn man genau mit Ammoniak neutralisirt und aufkocht. Alsdann enthält das Filtrat keine Phosphorsäure mehr. Man hat also nur nötig, in diesem Filtrate den von der bekannten, zur Verwendung genommenen Menge Silber übrig gebliebenen Anteil zu bestimmen (§ 131), um die Phosphorsäure berechnen zu können, welche in der geprüften Säure vorhanden gewesen war.

§ 46. Metaphosphorsäure. — Acidum phosphoricum glaciale.

Die gebrannten Knochen, z. B. des Rindes, bestehen durchschnittlich nahezu aus 86 pC Calciumphosphat, 6 Calciumcarbonat, 5 Fluorcalcium und 3 Magnesiumphosphat, so dass sie früher häufig auf Phosphorsäure verarbeitet wurden. Man pulvert dieselben zu diesem Ende und kocht sie mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch Gyps und eine Auflösung von Phosphorsäure und saurem Calciumphosphat entstehen.

Letzteres kann selbst durch überschüssige Schwefelsäure nicht zersetzt werden und auch Gyps bleibt reichlich in Lösung. Wird diese so weit abgedampft, dass sie nur noch doppelt so viel wiegt wie die in Arbeit genommenen Knochen, so krystallisiren feine Nadeln von Calciumsulfat (Gyps) heraus, welche getrennt werden. Das mit dem doppelten Gewichte Wasser verdünnte Filtrat wird nun mit Ammoniak neutralisirt, worauf Calciumphosphat $P^2 O^8 Ca^3$ nebst Magnesium-Ammonium-Phosphat $PO^4 Mg NH^4$ und Fluorcalcium niederfallen.

Die filtrirte Flüssigkeit wird eingedampft und das trockene Ammoniumphosphat endlich in einer Platinschale geglüht, bis die ruhig fliessende Masse nicht mehr Ammoniak, noch Schwefelsäure entwickelt. Sie wird dann auf Kupferblech oder

eine polirte Marmorplatte in Tropfen oder Streifen ausgegossen, welche sich nach kurzem fest genug zeigen, um in gut verschlossenem Glase aufgehoben werden zu können. Dieses glasartig spröde Präparat ist das Acidum phosphoricum glaciale der ältern Pharmacie.

Die Phosphorsäure nimmt besonders dann jene feste Form an, welche durch die Bezeichnung glaciale ausgedrückt wird, wenn sie Calciumphosphat oder Natriumphosphat enthält. Reine Metaphosphorsäure, durch gelindes Glühen der vermittelst Salpetersäure dargestellten Orthophosphorsäure, bildet nur einen in der Wärme sehr beweglichen, in der Kälte zähflüssigen Syrup und nicht eine feste, glasartige Masse. Das im Handel vorkommende Acidum phosphoricum glaciale enthält demgemäs gewöhnlich erhebliche Mengen von Phosphaten. Dieses unreine Präparat wird in der Praxis durch die Vorschrift ersetzt, dass statt 1 Teil Acidum phosphoricum glaciale 5 Teile officineller Phosphorsäure genommen und auf 1 Teil eingedampft, z. B. Pillenmassen zugesetzt werden sollen.

Zusammensetzung der Metaphosphorsäure.

P	31	38.75				
3 O	48	60.00	oder	P^2O^5	142	88.75
H	1	1.25		OH^2	18	11.25
PO^3H	80	100.00		$2\,PO^3H$	160	100.00

Eigenschaften. Metaphosphorsäure zerfliesst an der Luft und lässt sich, in offener Platinschale stärker geglüht, in kleinern Mengen verflüchtigen. Die feste (unreine) Metaphosphorsäure bildet ein amorphes durchsichtiges Glas, in Stangenform bisweilen unrichtig als krystallisirte Phosphorsäure bezeichnet. Metaphosphorsäure gibt mit Weingeist und mit Wasser stark saure Lösungen. Die frische wässerige Lösung erzeugt weisse Niederschläge in Eiweiss, Silbernitrat, Baryumnitrat, Chlorstrontium, welche im Überschusse von Metaphosphorsäure löslich sind, während durch freie Orthophosphorsäure keines der genannten Reagentien gefällt wird. Auch durch Pyrophosphorsäure wird Silberlösuug weiss gefällt, nicht aber Eiweiss, die Baryumsalze und Chlorstrontium.

Bei längerer Aufbewahrung geht die Metaphosphorsäurelösung in Orthophosphorsäure über, sehr rasch beim Kochen, besonders bei Gegenwart von Mineralsäuren.

Prüfung. Nachdem durch die oben angeführten Reagentien festgestellt ist, dass Metaphosphorsäure vorliegt, wird ihre wässerige Auflösung durch anhaltendes Kochen unter Zusatz von etwas Schwefelsäure in Orthophosphorsäure übergeführt und wie bei dieser (Seite 162) vorgeschrieben, weiter geprüft. Eine Probe der Auflösung wird durch Kochen, nötigenfalls mit einer geringen Menge Salpetersäure, die man nachher völlig verjagt, in Orthophosphorsäure übergeführt und mit Ammoniak genau neutralisirt, wodurch Phosphate von Calcium, Magnesium, Aluminium gefällt würden. Aus dem Filtrate schlägt man die Phosphorsäure mit Bleizuckerlösung nieder, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei, filtrirt wieder, dampft ein und glüht. Der Rückstand wird sich gewöhnlich als Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat erweisen, wenn käufliches Acidum phosphoricum glaciale geprüft wird.

Geschichte. BOYLE erkannte 1681, dass das Product der Verbrennung des Phosphors sauer schmeckt, STAHL nahm darin Salzsäure, andere Schwefelsäure an. MARGGRAF stellte 1743 fest, dass der Phosphor bei der Verbrennung an Gewicht zunimmt; GAHN und SCHEELE entdeckten beide um die gleiche Zeit (1769—1771), dass die Knochen grösstenteils aus Calciumphosphat bestehen, und letzterer zeigte auch, dass der Phosphor mit Salpetersäure Phosphorsäure liefere. LAVOISIER befestigte diese Thatsachen und lehrte 1777, dass die bei langsamer Oxydation des Phosphors an der Luft entstehende Säure verschieden sei von der Phosphorsäure. Diese letztere findet seit 1796 medicinische Anwendung.

BERZELIUS und ENGELHART beobachteten 1826 insofern schon die Eigentümlichkeit der Metaphosphorsäure, als sie wahrnahmen, dass die frische Auflösung der geglühten Phosphorsäure in Eiweisslösung einen Niederschlag erzeugt. CLARK hob 1828 hervor, dass geglühtes Natriumphosphat ein weisses Silbersalz gibt (siehe Natriumpyrophosphat) und bezeichnete

die betreffende Säure als *Pyrophosphorsäure*. Die genauere Einsicht in die Verschiedenheit der drei oben erwähnten Phosphorsäuren ist Graham (1833) zu verdanken. Die merkwürdige Unterphosphorsäure (§ 31 und S. 156) ist 1877 von Salzer entdeckt worden.

§ 47. Arsenigsäure-Anhydrid. Arsenoxyd. Arsensesquioxyd. Arsentrioxyd. Weisser Arsenik. — Acidum arsenosum.

Vorkommen. Arsenigsäure-Anhydrid findet sich hier und da, doch immer in geringer Menge, mit anderen Arsenverbindungen, aus denen es wohl entstanden ist. Es bildet entweder reguläre Krystalle, den *Arsenit* (Arsenolith) oder die mehr haarförmige bis faserige *Arsenikblüthe*, welche im rhombischen System krystallisirt. Diese Mineralien kommen z. B. am Harz, im Erzgebirge, bei Markirch im Elsass vor. In grösseren Mengen auftretende Arsenerze sind der *Arsenkies* Fe As S und *Glanzcobalt* Co As S.

Arsen, vermutlich oft in Form von Salzen der Arsensäure, kommt in vielen Mineralwassern vor, so z. B. in Barèges (Hautes Pyrénées), Levico in Südtirol, in Baden, Schinznach und Acquarossa (Tessin) in der Schweiz. Selten beläuft sich der Gehalt auf mehr als 1 mg im Liter. Einige der Thermalwasser von Bourboule in der Auvergne enthalten jedoch im Liter 5 mg Arsen in Form von Natriumarsenat, nicht Arsenit. In den Absätzen derartiger Quellen häufen sich Arsenverbindungen bisweilen in nicht ganz unerheblicher Menge an.

Darstellung. Bei den Hüttenprocessen, welchen arsenreiche Erze meist zu anderweitigen metallurgischen Zwecken unterworfen werden, oxydirt sich das Arsen zu Arsenigsäure-Anhydrid und setzt sich in reichlicher Menge, begleitet von Arsenaten (Arsensäuresalzen), und fremdartigen Stoffen staubförmig in den Canälen an, welche von den Röstgasen durchzogen werden. Dieser bis 75 pC Anhydrid enthaltende Flugstaub, welchem man auch wohl sonst nicht verwendbare arsen-

haltige Erze beigibt, wird auf dem Herde eines Flammenofens der Sublimation unterworfen; das Anhydrid verdichtet sich in den bis über 200 m langen Abzugscanälen in kleinen Krystallen als weisses *Arsenikmehl oder Giftmehl.*

Ein Teil der Ware wird als amorphes *Arsenglas* verlangt, welches man durch Sublimation des Mehles aus eigentümlichen, übereinandergestülpten gusseisernen Kesseln gewinnt. Bei dieser Arbeit muss zuletzt die Temperatur bis zum Zusammensinken des Anhydrids getrieben werden. Wenn die Kessel reich an Graphit sind, so mischt sich dem Arsenglase reducirtes Arsen bei und färbt es graulich.

Die Gewinnung von Arsenigsäure-Anhydrid ist in Deutschland auf wenige Hütten beschränkt, hauptsächlich auf diejenigen von Freiberg und die schlesischen in Reichenstein und erreicht ungefähr 300 000 kg jährlich. Zur Versendung dienen verlötete eiserne Cylinder mit hölzerner Umhüllung. — Weit mehr liefern die englischen Zinnwerke von Cornwall und Devonshire, sowie der nordöstliche Teil der südchinesichen Provinz Kiang-hsi.

Zur Verhütung von Unglücksfällen empfiehlt es sich, das Arsenigsäure-Anhydrid, welches z. B. zur Vertilgung schädlicher Tiere dienen soll, mit 1 pC Eisenvitriol und 1 pC Ferrocyankalium gemischt abzugeben.

Zusammensetzung:			Dampfdichte (Luft = 1.000)	
2 As	150	75.76	2 Vol. As	20.800
3 O	48	24.24	6 „ O	6.680
$As^2 O^3$	198	100,00	2 Vol. $As^4 O^6$	27.480
			1 „ „ „	13.765

Mit Rücksicht auf die zwischen 500° und 1500° gleich gefundene Dampfdichte müsste die Formel dieses Oxydes des Arsens $As^4 O^6$ geschrieben werden.

Eigenschaften. Die durchsichtigen glashellen Stücke des Arsenigsäure-Anhydrids, von 3.681 spec. Gewicht (in Petroleum gewogen), werden bald von aussen nach innen zu fortschreitend trübe porzellanartig und an der Oberfläche mehlig, ohne sich jedoch, selbst bei microscopischer Betrachtung, krystallisirt zu

erweisen. Bis zur Erweichung erhitzt, werden sie wieder durchsichtig. In wasserfreiem Glycerin hielten sich glashelle Stücke 5 Jahre lang unverändert.

Im Innern der porzellanartigen Stücke erhalten sich noch lange vollkommen klare Kerne; in beiden Formen ist das Anhydrid hart und spröde, von grossmuscheligem Bruche, doch leicht zu pulverisiren.

Das krystallisirte Anhydrid bildet gewöhnlich Tetraëder, Dodecaëder und Octaëder des regulären Systems von $3._{643}$ spec. Gewicht (in Petroleum), welche unter dem Microscop oder mit Hülfe der Loupe leicht kenntlich sind. Das Arsenigsäure-Anhydrid ist aber ausserdem imstande, in Formen des rhombischen Systems aufzutreten, welche in der Natur und in Röstöfen vorkommen und auch entstehen, wenn man das Anhydrid bis zur Sättigung in heisse Lösung von Arsensäure oder in Kalilauge einträgt und dieselbe langsam erkalten lässt.

Wird das Anhydrid im offenen Rohre rasch erhitzt, so beginnt die Verdampfung desselben bei ungefähr 218° und gleichzeitig tritt auch an der Oberfläche Schmelzung ein, aber die Verdampfung geht alsbald so rasch vor sich, dass nicht grössere Mengen Arsenigsäure-Anhydrid zur Schmelzung gelangen. Erhitzt man es im geschlossenen Rohre, so schmilzt ein Teil und bleibt beim Erkalten als glasartige Masse zurück, während ein anderer Teil sublimirt und sich an kälteren Stellen ebenso anlegt. In grösserer Entfernung treten mehr und mehr Krystalle auf. Bei lange dauernder Erhitzung und langsamer Abkühlung erhält man sowohl rhombische als auch reguläre Krystalle. Erhitzt man ein zugeschmolzenes Rohr mit Arsenigsäure-Anhydrid im Sandbade, ganz bedeckt von Sand, so findet man bei rascher Abkühlung eine geschmolzene Masse, welche beim Erkalten unter Knistern rissig wird. An den Kreuzungspuncten dieser Risse bemerkt man dann bald Anfänge von Krystallisation. Immerhin schmilzt das Anhydrid nicht zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit, sondern nur zu einer zähen, blasigen Masse.

Von kaltem Wasser wird das Arsenigsäure-Anhydrid wenig benetzt und bildet daher nur äusserst langsam gesättigte Lösungen. Ansehnlichere Krystalle werden langsamer angegriffen, als die glasartige oder porzellanartige Form; bringt man Proben der ersteren und letzteren auf Dialysatoren, so findet sich jedoch das porzellanartige Anhydrid nicht später im Diffusate vor, als das krystallisirte.

Krystallisirtes Arsenigsäure-Anhydrid löst sich in 15 Teilen siedenden Wassers langsam auf; schliesst man es mit 10 Teilen Wasser in eine Röhre ein und erhitzt einige Stunden auf 170°, so findet ebenfalls fast vollständige Auflösung statt. Aus der erkaltenden Flüssigkeit schiessen Krystalle des regulären Systems an, niemals amorphes Anhydrid, mag man dieses oder die krystallisirte Form zur Auflösung verwenden.

Das glasige Anhydrid löst sich schon in 8.4, die undurchsichtige, ebenfalls amorphe Modification in 9.7 Teilen siedenden Wassers auf.

Wenn man amorphes oder krystallisirtes Arsenigsäure-Anhydrid mit einer zur Auflösung nicht hinreichenden Menge Wasser tagelang im Wasserbade erwärmt und der filtrirten Auflösung viele Monate Zeit zur Krystallisation gewährt, die Lösung schliesslich bei 17° unter öfterem Schütteln wochenlang stehen lässt, so findet sich, dass sie in 54 Teilen 1 Teil Anhydrid enthält; ähnliche Zahlen erhält man nach sehr langem Zusammenstehen des Anhydrids mit Wasser bei 17°. Andere Zahlen, welche für die Löslichkeit desselben bei abweichendem Verfahren in der Regel gefunden werden, sind zurückzuführen auf die Unfähigkeit des kalten Wassers, volles Lösungsvermögen in kürzerer Zeit zu äussern und anderseits auf die Bildung übersättigter Lösungen. Freilich liegt hierin noch keine Erklärung des in dieser Hinsicht allerdings höchst auffallenden Verhaltens des Arsenigsäure-Anhydrids.

Beim Kochen der wässerigen Lösung verdampft kein Anhydrid; es geht auf dem Dialysator ziemlich rasch durch das Pergamentpapier.

Wenn As^2O^3 und As^2S^3 miteinander mit viel Wasser gekocht werden, so lösen sich beide Verbindungen allmählich in Form von Oxysulfiden auf.

In Weingeist ist das Arsenigsäure-Anhydrid weniger löslich als in Wasser; es scheinen auch dieser Flüssigkeit gegenüber Unterschiede zwischen dem amorphen und dem krystallisirten Anhydrid vorhanden zu sein. Aus kochend gesättigter Lösung des Anhydrids in dieser oder jener Form bilden sich in der Kälte Krystalle des regulären Systems.

6 Teile entwässertes Glycerin vermögen bei der Temperatur des Wasserbades langsam 5 Teile Arsenigsäure-Anhydrid aufzunehmen; im Sandbade erhält man sogar eine klare Lösung bei gleichen Teilen Glycerin und Anhydrid. An der Luft stehend, zieht dieselbe Wasser an und in gleichem Masse scheidet sich amorphes Arsenigsäure-Anhydrid aus; reichlicher beim Verdünnen mit Wasser. In der klar abgegossenen Flüssigkeit bilden sich in offenen Gefässen allmählich Krystalle des regulären Systems. — Bei längerer Einwirkung des Anhydrids auf das Glycerin in höherer Temperatur bildet sich einer der entsprechenden Ester: $C^3H^5AsO^3$ (Propenylarsenit). Diese glasartige, bei 100° erweichende, bei 290° zerfallende Verbindung wird von Alcohol unverändert aufgenommen. An der Luft zerfliesst der Ester, und gibt mit mehr Wasser wieder Glycerin und Arsenigsäure-Anhydrid.

Auch heisse concentrirte Schwefelsäure ist imstande, viel Arsenigsäure-Anhydrid aufzulösen; beim raschen Erkalten krystallisiren rhombische Formen heraus. Bei längerer Einwirkung in höherer Temperatur entstehen Krystalle von der Zusammensetzung $S^2O^8(AsO)^3H$, worin AsO als Radical enthalten ist, welches sich freilich nicht isoliren lässt, aber auch in dem Arsen-Brechweinstein (§ 140) angenommen werden muss.

Aus concentrirter Salzsäure, worin Arsenigsäure-Anhydrid sich in der Wärme sehr leicht löst, krystallisirt es in der Kälte in Formen des regulären Systems. Auch in warmem Ammoniak ist dasselbe reichlich löslich.

Die wässerige Auflösung schmeckt widerlich und anhaltend, doch nicht sehr stark schrumpfend und rötet Lackmuspapier deutlich, aber die Auflösungen von Tropaeolin oder von Methylorange werden durch Arsenigsäure-Anhydrid nicht gerötet. Letzteres verhält sich also in dieser Hinsicht wie die organischen Säuren, nicht wie Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, welche jene Farbstofflösungen röten. Doch wird eine durch Alcali rot gemachte Auflösung des Phenolphtaleïns durch Arsenigsäure-Anhydrid entfärbt. Immerhin ist die Säurenatur des letzteren so wenig mächtig, dass z. B. seine Auflösung in derjenigen des Mononatriumcarbonates (§ 76) kein Aufbrausen hervorruft, auch aus der Auflösung von Natriumthiosulfat, selbst bei Siedehitze, keinen Schwefel ausscheidet.

Aus der wässerigen Lösung des Arsenigsäure-Anhydrids wird in der Wärme durch metallisches Magnesium das Arsen in braunen Flocken, doch nicht vollständig niedergeschlagen. Die Wasserstoffentwickelung, vermutlich nach der Gleichung $As^2O^3 + 3\,OH^2 + 6\,Mg = 6\,MgO + 2\,As + 6\,H$, geht sehr langsam von statten. In der siedenden Auflösung des Arsenigsäure-Anhydrids erfolgt die Reduction nur spurweise durch Zink oder Stanniol, gar nicht durch Kupfer oder Eisen.

Versetzt man eine wässerige oder weingeistige Auflösung des Arsenigsäure-Anhydrids mit Schwefelwasserstoffwasser, so färbt sie sich schön gelb, ohne Schwefelarsen abzuscheiden; man kann selbst aufkochen und mit Essigsäure ansäuern, ohne dass eine Fällung eintritt. Diese erfolgt, wenn man die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas sättigt; das Sulfid sieht dann auffallend gelbrötlich aus, doch klärt und entfärbt sich die Flüssigkeit in geschlossener Flasche in Jahresfrist noch nicht. Auf Zusatz von Mineralsäuren, auch beim Abdampfen der Flüssigkeit, fällt sehr bald alles As^2S^3 nieder; durch fein zerteilte Kohle wird das Sulfid niedergerissen. In Wasser gelöst, geht dasselbe nicht durch Pergamentpapier und lässt sich daher durch Dialyse von der arsenigen Säure trennen. Frei-

willig eingetrocknet bildet das Sulfid rote oder gelbe Häute, welche sich in Wasser nicht wieder auflösen.

Wenn man eine gesättigte Lösung des Anhydrids in Wasser völlig mit Schwefelwasserstoff sättigt und in einer geräumigen Flasche stehen lässt, bis nach Jahr und Tag in der niemals geöffneten Flasche Klärung eintritt, so zeigt sich das Filtrat anhydridhaltig.

Silbernitrat bewirkt in wässeriger arseniger Säure nur eine geringe weisse Trübung, alcalisches Kupfertartrat (§ 239) erst beim Erwärmen Abscheidung von Cu^2O.

Löst man in heiss gesättigter wässeriger Auflösung des Arsenigsäure-Anhydrids nach dem Erkalten Jodkalium in reichlicher Menge auf, so scheidet sich ein schwerer, krystallisirbarer Niederschlag As^4O^6KJ aus. Bei Anwendung von Bromkalium erhält man die entsprechende Bromverbindung, Chlornatrium hingegen liefert keine solche. Die Jodkaliumverbindung löst sich in 20 Teilen siedenden Wassers, spärlicher in kaltem.

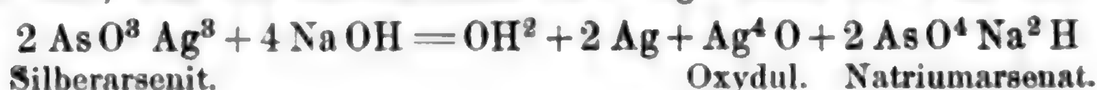
Tropft man zu 2 Vol. Kalkwasser 1 Vol. wässeriger Lösung des Anhydrids, beide in der Kälte gesättigt, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, welcher auf weiteren Zusatz von 2 Vol. Anhydridlösung allmählich verschwindet. Man erhält daher keinen Niederschlag von Calciumarsenit, wenn man Kalkwasser in die Säure tropft, bevor diese gesättigt ist. Calciumarsenit ist auch in viel Chlorammonium löslich und ebenso der in Magnesiumsulfat durch arsenige Säure bei Gegenwart von Ammoniak entstandene amorphe Niederschlag, besonders in gelinder Wärme.

Der entsprechende, durch Arsensäure hervorgerufene, krystallisirte Niederschlag $AsO^4MgNH^4 + 6OH^2$ dagegen wird von Chlorammoniumlösung nicht aufgenommen. Bei häufigem Schütteln mit Magnesia oder Magnesiumcarbonat gibt die Arsenigsäurelösung, doch selbst in der Wärme erst im Verlaufe einiger Tage alles Arsen ab. (Vergl. Seite 106.)

Aus den anfangs klaren Mischungen von Arsenigsäure-Anhydrid und Kaliumdichromat oder neutralem Chromat setzen sich bald grüne Niederschläge von kaliumhaltigem Chromarsenat

ab. Chromsäure selbst wird durch wässerige arsenige Säure zu braunem Oxyd CrO^2 reducirt, das in Lösung bleibt; durch Ammoniak wird daraus grünes Hydroxyd gefällt (vergl. Chromsäure-Anhydrid).

Die mit Ammoniak genau neutralisirte wässerige Auflösung des Arsenigsäure-Anhydrids gibt mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag von Arsenit AsO^3Ag^3, welcher in Ammoniak, Ammoniaksalzen und in Salpetersäure leicht löslich ist. Wird der Niederschlag mit ätzenden Alcalien gekocht, so schwärzt er sich, was bei Silberarsenat AsO^4Ag^3 nicht der Fall ist:



$$2\,AsO^3Ag^3 + 4\,NaOH = OH^2 + 2\,Ag + Ag^4O + 2\,AsO^4Na^2H$$

Silberarsenit. Oxydul. Natriumarsenat.

Versetzt man wässerige Arsenigsäurelösung mit Ätznatron oder löst man das Anhydrid in Ätzlauge oder in alcalischen Carbonaten auf, so wirkt As^2O^3 als kräftiges Reductionsmittel auf viele Substanzen ein und geht in Arsensäure über. Durch Zink wird dagegen aus erwärmter alcalischer Arsenigsäurelösung Arsen reducirt und Arsenwasserstoff entwickelt; Zinn vermag nur sehr langsam Arsen auszufällen.

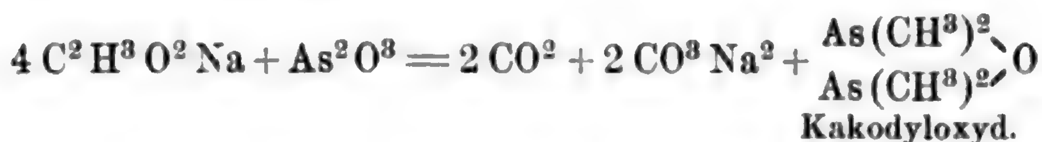
Die mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuerte Arsenigsäurelösung wird durch Zink und Zinn reducirt; es scheiden sich braune Flocken von Arsen ab und gleichzeitig entsteht Arsenwasserstoff. Blankes Kupfer überzieht sich mit einer weissen oder grauen Haut von Arsenkupfer Cu^5As^2. Wenn man den Kupferstreifen oder Kupferdraht mit Platin in Berührung bringt, so erscheint das Arsenkupfer (vergl. auch § 36, S. 131) selbst dann noch, wenn 1 ccm der Lösung nur Hundertstel eines Milligramms As^2O^3 enthält.

Aus der mit Säuren versetzten Lösung des Arsenigsäure-Anhydrids wird dieses durch Schwefelwasserstoff vollständig, besonders in der Wärme, als Schwefelarsen As^2S^3 ausgeschieden.

Führt man Arsenigsäure-Anhydrid oder auch Arsensäure in die äusseren Teile einer dunkeln Gasflamme ein, so leuchtet sie mit grau-violettem Scheine, nicht unähnlich der durch Kaliumverbindungen hervorgerufenen Flammenfärbung. Be-

trachtet man die Arsenflamme durch blaues Glas, so erscheint sie weiss, die des Kaliums schön violett. In offener Glasröhre erhitzt, sublimirt das Arsenigsäure-Anhydrid und legt sich in geringer Entfernung in glänzenden Tetraëdern und Octaëdern an. Glüht man es mit Kohle oder organischen Stoffen, so sublimirt Arsen und gleichzeitig macht sich ein an Knoblauch erinnernder Geruch bemerklich, welcher dem verdampfenden Anhydrid selbst abgeht.

Wenn 3 Teile entwässertes, geschmolzenes Kaliumacetat oder Natriumacetat mit 2 Teilen Arsenigsäure-Anhydrid geglüht werden, so tritt der äusserst unangenehme Geruch des Kakodyloxyds (Alkarsins) auf:



$$4\,C^2H^3O^2Na + As^2O^3 = 2\,CO^2 + 2\,CO^3Na^2 + \begin{matrix} As(CH^3)^2 \\ As(CH^3)^2 \end{matrix}\!\!>O$$

Kakodyloxyd.

Der Dampf dieser bei -25^0 krystallisirenden, bei 150^0 siedenden Verbindung erregt Übelkeit, ohne eigentlich, wenigstens bei kleineren Mengen, bedeutende Giftwirkungen zu zeigen. Bei obiger Reaction wird auch Arsen abgeschieden und dem Kakodyldampfe mengen sich ausserdem noch zahlreiche Nebenproducte bei.

Die Auflösungen der Arsenigsäure-Anhydrids in Wasser liefern immer nur wieder das Anhydrid; eine wirkliche arsenige Säure ist nicht darstellbar. Die wenigen bis jetzt krystallisirt dargestellten Arsenigsäuresalze, Arsenite, lassen sich der Mehrzahl nach nicht auf eine hypothetische Säure $As\,(OH)^3$ zurückführen, sondern auf Anhydrosäuren, welche man von dieser Formel ableiten kann. Von der erwähnten Säure (1) stammen ab:

(2) durch Austritt eines Molecüls Wasser aus zwei sich vereinigenden Molecülen der eben genannten Säure die erste Anhydrosäure $As^2O^5H^4$,

(3) durch weitere Abspaltung von Wasser die Säure $As^2O^4H^2$ oder AsO^2H, Metaarsenigsäure.

Aus der Zusammenlagerung von 2 Mol. der unter 2 genannten Säure und Wasserabgabe geht hervor

(4) die Säure $As^4 O^9 H^6$.

Folgende bis jetzt in *krystallisirter* Form dargestellte Salze entsprechen diesen nicht für sich bestehenden Säuren: der zuerst genannten die Verbindung $As O^3 K^2 H$, auch wohl das allerdings nur in microscopischen, federigen Büschelchen auftretende Silbersalz $As O^3 Ag^3$. Die Säure (2) bildet die krystallisirten Salze $As^2 O^5 (NH^4)^4$ und $As^2 O^5 K^4$; zu der Säure (3) gehören die Verbindungen $As O^2 NH^4$ und $As^2 O^4 KH + OH^2$. Aus der Auflösung von Arsenigsäure-Anhydrid in Kalilauge krystallisirt nach Zusatz von Weingeist ein Salz heraus, das durch die Formel $As^2 O^5 KH^3$ ausgedrückt werden, aber auch als saures Salz der Säuren (3) und (1) aufgefasst werden kann: $As O^2 K + As (OH)^3$.

Von der Säure (4) ist das Salz $As^4 O^9 K^2 H^4$ abzuleiten.

Von der zuerst genannten Säure $As (OH)^3$ selbst sind manche *amorphe* Salze bekannt, wie z. B. das Silbersalz $As O^3 Ag^2 H$; das weisse amorphe Silbersalz $As^4 O^9 Ag^6$, welches aus wässeriger arseniger Säure durch Silbernitrat gefällt wird, gehört hingegen zu der Säure (4). Amorphe Salze der Säure (1) sind ferner das SCHEELE'sche Grün $As O^3 H Cu$ und die ihm ähnlichen Niederschläge $(As O^3)^2 Cu^3$ und $(As O^3)^2 H^4 Cu$. Auch die übrigen Arsenigsäuren bilden amorphe Salze, keine liefert mit Natrium eine krystallisirende Verbindung.

Arsenite, welche man mit Chlorammonium mischt und glüht, verwandeln sich in Chloride und verlieren alles Arsenigsäure-Anhydrid.

§ 48.

Durch Oxydation des Arsenigsäure-Anhydrids erhält man *Arsensäure* $As O^4 H^3$ oder $As O (OH)^3$ und durch Glühen mancher Arsenigsäure-Salze Arsenate, z. B.

$$4\, As O^3 Ag^3 = 2\, Ag + \underset{\text{Silberoxydul.}}{Ag^4 O} + As^2 O^3 + \underset{\text{Silberarsenat.}}{2\, As O^4 Ag^3}$$

Schon beim Kochen der ammoniacalischen Auflösung des Silberarsenites scheidet sich Silber aus. In anderen Fällen wird Arsen frei; so wenn man Arsenigsäure-Anhydrid mit viel Natronlauge zur Trockne verdampft und stärker erhitzt:

$$5\,As^2O^3 + 18\,NaOH = 9\,OH^2 + 6\,(AsO^4Na^3) + 4\,As$$

Ebenso beim Glühen von Kaliumarsenit:

$$\underset{\text{Kaliumarsenit.}}{5\,AsO^3K^2H} = 2\,O\,H^2 + KOH + \underset{\text{Kaliumarsenat.}}{3\,AsO^4K^3} + 2\,As$$

Arsensäure wird dargestellt durch Kochen von 4 Teilen Arsenigsäure-Anhydrid mit 12 Teilen Salpetersäure von 1.25 sp. Gew., welcher man zur Beschleunigung der Einwirkung 1 Teil Salzsäure von 1.20 sp. Gew. zusetzen kann. Aus der zum Syrup eingedampften Flüssigkeit, die man nötigenfalls durch mehr Salpetersäure noch vollständig oxydirt, setzen sich in der Kälte zerfliessliche Krystalle der Arsensäure $2\,AsO^4H^3 + OH^2$ ab. Bei 100° verlieren sie OH^2 und bei 180° nochmals OH^2, wodurch sie in krystallinische *Pyroarsensäure* $As^2O^7H^4$ übergehen, welche weiterhin bei 200° *Metaarsensäure* $As^2O^6H^2 = 2\,AsO^3H$, bei noch höherer Temperatur das Anhydrid As^2O^5 liefert. Dieses zerfällt in der Glühhitze in Arsenigsäure-Anhydrid und Sauerstoff.

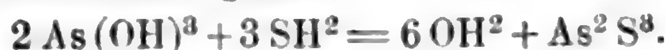
Das Anhydrid As^2O^5 und die beiden zugehörigen Pyrosäuren gehen, wie die entsprechenden Phosphorverbindungen, mit Wasser wieder in die gewöhnliche Säure AsO^4H^3 über. Diese kann durch schwefelige Säure leicht zu Arsenigsäure-Anhydrid oder unter diesen Umständen vermutlich zu arseniger Säure reducirt werden:

$$AsO^4H^3 + SO^3H^2 = SO^4H^2 + As(OH)^3.$$

Durch Schwefelwasserstoff wird Arsensäure ebenfalls, aber nur langsam reducirt, indem sich Schwefel abscheidet:

$$AsO^4H^3 + SH^2 = OH^2 + S + As(OH)^3.$$

Wirkt ein Überschuss von Schwefelwasserstoff, so wird weiterhin Schwefelarsen gefällt:



$$2\,As(OH)^3 + 3\,SH^2 = 6\,OH^2 + As^2S^3.$$

Prüfung. Das Arsenigsäure-Anhydrid soll sich nicht nur vollkommen flüchtig erweisen, sondern das Sublimat muss auch

rein weiss und nicht von beigemengtem Arsen graulich oder von Schwefelarsen gelblich bis rötlich gefärbt sein. Wegen der Giftigkeit des Arsens und des Anhydrids ist dieser Versuch mit Vorsicht auszuführen.

Das Anhydrid muss sich ferner in siedendem Wasser (Seite 170), in 10 Teilen warmen Ammoniaks von 0.96 sp. Gew., in heisser Lösung von Ammoniumcarbonat, in Salzsäure und in Weingeist vollkommen löslich zeigen, wobei jedoch zu beachten ist, dass diese Auflösungen nur dann in kürzerer Zeit erhalten werden können, wenn ein Überschuss der Lösungsmittel einwirkt. Die Lösung des Anhydrids in heisser concentrirter Schwefelsäure darf nicht dunkel gefärbt sein, wie es bei Verunreinigung desselben mit organischen Stoffen der Fall sein würde.

Um auf Arsensäure zu prüfen, schüttelt man das Arsenigsäure-Anhydrid mit wenig Weingeist, worin die erstere schon bei 17° sehr viel leichter löslich ist. Das klare Filtrat verdampft man zur Trockne und lässt den Rückstand offen stehen. Ist Arsensäure zugegen, so zerfliesst sie und gibt mit kaltem Wasser eine stark sauer reagirende Flüssigkeit, welche nach genauer Neutralisation mit Ammoniak auf Zusatz von Silbernitrat rotbraunes Arsenat AsO^4Ag^3 fallen lässt. Magnesiumsulfat mit Ammoniak ruft in der neutralen Flüssigkeit sehr bald den schon Seite 173 erwähnten krystallinischen Niederschlag $AsO^4MgNH^4 + 6OH^2$ hervor.

Arsenigsäure-Anhydrid wird in alcalischer Lösung durch Jod in Arsensäure übergeführt:

$$As^2O^3 + 4J + 2OH^2 = 4HJ + As^2O^5.$$

Setzt man also einer solchen Auflösung Stärkelösung zu, so wird diese dauernd gefärbt, sobald mehr als 4 Atome Jod vorhanden sind. Die genaue Messung der Zehntel-Normaljodlösung (12.7 Jod und 20 Jodkalium im Liter), welche erforderlich ist, um eben die blaue Farbe der Jodstärke hervorzurufen, gibt die Anhaltspuncte zur quantitativen Bestimmung des Arsenigsäure-Anhydrids an die Hand. Man löst z. B. 0.5 g As^2O^3 und 3 g Kaliumbicarbonat CO^3HK in 20 ccm

heissen Wassers, verdünnt in der Kälte auf 100 ccm, vermischt 10 ccm mit einigen Tropfen Jodzinkstärke (Stärke 4 g, Zinkchlorid 20 g, Wasser 100 g, Zinkjodid 2 g, zum Liter verdünnt) und setzt Zehntel-Normaljodlösung bis zur Blaufärbung zu.

Geschichte. Der Ausdruck ἀρρενικόν bei THEOPHRAST im IV. Jahrhundert vor CHR. und ἀρσενικόν bei DIOSCORIDES im I. Jahrhundert unserer Zeitrechnung bedeutete Schwefelarsen. Der letztere Schriftsteller wusste schon, dass man durch Erhitzen desselben einen weissen Körper erhalten kann, welcher daher gleichfalls Arsenik benannt wurde.

Im VI. Jahrhundert nach CHR. verordnete ALEXANDER TRALLIANUS, sogar zum innerlichen Gebrauche, Arsenikon und Sandarache als zwei verschiedene Substanzen; ob die eine derselben Arsenigsäure-Anhydrid war, ist nicht zu ersehen.

GEBER erhielt im VIII. Jahrhundert elementares Arsen, indem er Schwefelarsen mit Quecksilber und Weinsteinkohle erhitzte. ROGER BACO erwähnte im XIII. Jahrhundert die Durchsichtigkeit des sublimirten weissen Arseniks. Die arabischen Chemiker jener Zeit und (durch diese wohl) ALBERT DER GROSSE wussten, dass schmelzendes Kupfer durch Arsenik weiss gefärbt wird, was auch wohl, z. B. durch THOMAS VON AQUINO, für eine Verwandlung des Arsens in Silber erklärt wurde. ALBERT zeigte jedoch, dass sich das letztere in der Hitze austreiben lasse. Derselbe schmolz auch Arsenigsäure-Anhydrid mit Seife und bemerkte dazu: „arsenicum fit metallinum“. SCHRÖDER führte 1694 diese Reduction mit Kohle aus.

Arsenigsäure-Anhydrid wurde unter dem Namen Arsenicum album sive sublimatum im XV. Jahrhundert in deutschen Apotheken gehalten, daneben auch Arsenicum citrinum ($As^2 S^3$) und Arsenicum rubrum ($As S$).

BRANDT erklärte 1733 den weissen Arsenik richtig für den „Kalk“ (Oxyd) eines Halbmetalles, nachdem man das elementare Arsen häufig als viel verbreiteten Bestandteil der eigentlichen Metalle betrachtet hatte.

SCHEELE entdeckte 1775 die Arsensäure und den Arsenwasserstoff. HAHNEMANN bemühte sich 1786 um genauere Nachweisung der arsenigen Säure, indem er als Reagentien Kalkwasser, Schwefelwasserstoff und Kupfersalmiak empfahl. 1828 zeigte REINSCH, dass sich die geringsten Spuren von Arsen aus Lösungen seiner Säuren vermittelst Kupfer niederschlagen lassen. Die gegenwärtige vollendete Sicherheit in der Nachweisung des Arsens wurde 1836 durch JAMES MARSH angebahnt, indem er zu diesem Zwecke Arsenwasserstoff aus einem dünn ausgezogenen Rohre austreten liess und anzündete. BERZELIUS lehrte 1837, dass die Abscheidung des Arsens besser durch Glühen des Rohres erreicht wird.

Nachdem LEWIS THOMPSON 1837 ermittelt hatte, dass auch Antimon eine Wasserstoffverbindung von ähnlichem Verhalten liefere, fand der Apotheker BISCHOFF in Zwickau 1840 in dem Natriumhypochlorit ein sicheres Unterscheidungsmittel auf. Anderseits bildeten 1844 FRESENIUS und BABO die Reduction der Arsenverbindungen vermittelst Cyankalium aus und endlich SCHNEIDER in Wien 1851 das Verfahren, Arsen in Form von Chlorid $AsCl^3$ abzuscheiden.

Die im XVII. Jahrhundert in Italien berüchtigte *Aqua Toffana* scheint wässerige Arsenigsäurelösung gewesen zu sein.

§ 49. Borsäure. — Acidum boricum.

Vorkommen. Borsäure findet sich in sehr geringer Menge, vermutlich als Magnesiumsalz, im Meereswasser und in Mineralquellen, z. B. in den Thermen von Wiesbaden, Aachen, Vichy, sowie in den Schwefelwassern von Bagnères de Luchon, Barèges und Cauterets in den mittlern Pyrenäen.

Reicher an Borsäure ist das Wasser des Toten Meeres und noch beträchtlichere Mengen derselben werden durch überhitzte Wasserdämpfe (Soffioni, Fumacchien, Fumarolen) aus dem Erdinnern in Teiche (Lagoni) vulcanischer Gegenden geführt. So besonders in den Marschen (Maremmen) Toscanas; dort, wie auf den Liparischen Inseln und an andern vulcani-

schen Stellen findet man auch krystallisirte Borsäure $B(OH)^3$, den *Sassolin* der Mineralogen. Aus den in der Tiefe vorhandenen Boraten wird die Borsäure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, deren Ursprung auf Chlormagnesium zurückzuführen ist. Dieses Salz nämlich häuft sich vermutlich stellenweise bedeutend an und wird in der hohen Temperatur des Erdinnern unter starkem Drucke zersetzt. An andern Stellen wirkt die hierdurch entstehende Salzsäure auf Magnesiumborat und die Wasserdämpfe reissen die Borsäure mechanisch mit in die Höhe. Als Sitz der betreffenden Borate sind mit Wahrscheinlichkeit die in Toscana viel verbreiteten Serpentingesteine zu betrachten.

Die Dampfströme oder Soffioni (wörtlich: Blasebälge) bestehen, vom Wasser abgesehen, vorwiegend aus Kohlendioxyd, geringen Mengen von Schwefelwasserstoff, aus Methan (CH^4) und Spuren anderer Kohlenwasserstoffe. Nebst Salmiak und Ammoniumsulfat führen diese Dämpfe ferner geringe, ohne Zweifel stark wechselnde Mengen Borsäure. Auch in Californien gibt es ähnliche Soffioni.

In Form von Boraten kommt Borsäure nicht selten vor, z. B. als *Tinkal*, *Boracit* (Magnesiumborat mit Magnesiumchlorid), *Boronatrocalcit* (§ 75), *Datolith* (Calciumborat mit Calciumsilicat), und die viel verbreiteten *Turmaline* enthalten bis 12 pC Borsäure.

Darstellung. Die Borsäure wird gewonnen in dem öden Hügellande der toscanischen Provinz Grosseto, südöstlich von Livorno, zwischen Volterra, Pontedera und Massa marittima, einem nur wenige Quadratmeilen grossen Bezirke, dessen Lagoni hauptsächlich von den kleinen Zuflüssen der Era und Cecina gespeist werden. Mittelpunct dieser Industrie ist das Städtchen Castelnuovo, unweit Massa marittima, in dessen Nähe folgende den Grafen Larderel gehörige Lagoni liegen: Larderello oder Lagoni di Monte Cerboli, Castelnuovo, Val di Cecina, Serrazano oder Lagoni zolforei, Lagoni rossi oder Lustignano, Sasso, Lagoni delle Pianacce oder Monte Rotondo, Lago oder San Federigo und Collacchia.

Andern Eigentümern gehören die Lagoni zolforei di Vecchiano, unweit Monte Rotondo, und die Lagoni delle Galleraje bei Travale im Thale des Sajo, einem Nebenflusse des Ombrone, welche letztere von der Società Borica Travalese ausgebeutet werden. Man ist seit 1854 zur Einsicht gekommen, dass sich in der ganzen Gegend fast überall Soffioni erbohren lassen.

Der aus zahlreichen Spalten und Löchern dem Erdinnern entströmende Dampf der Soffioni hat eine Temperatur von 90 bis 120° und wird durch Blechröhren in die Lagoni geleitet, welchen man aus Quellen und Bächen nötigenfalls Wasser zuführt. In der etwa 60 cm hohen Wassermasse verdichten sich die Dämpfe, so dass man erwarten sollte, schliesslich eine concentrirte Lösung von Borsäure zu erhalten. Dieses ist aber gar nicht der Fall, da bei dem gegenwärtigen Verfahren höchstens Wasser mit 2 pC Borsäure in den Lagoni erhalten wird und der weitaus grössere Teil der ersteren in die Luft geht.

Die Schwierigkeit liegt darin, dass die Dampfströme, welche die Lagoni durchstreichen, schon weit unter dem Siedepuncte des Wassers wieder sehr viel Borsäure fortführen, so dass schon bei 2 pC Säuregehalt ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Die ungeheuren Mengen Wasser, welche zu beseitigen sind, um die Säure zu gewinnen, müssen unter den günstigsten Bedingungen zur Verdampfung gebracht werden, um weiteren Verlust an Säure einzuschränken. Diesen Anforderungen genügen flache Bleipfannen mit wellenförmigem, geneigtem Boden, welcher durch natürliche oder künstlich erbohrte Soffioni geheizt wird. Indem die durch Absitzen geklärte Lösung der Borsäure über diesen Boden langsam in dünner Schicht weggeführt wird, verdampft viel Wasser bei niedriger Temperatur, so dass hier wenig Borsäure verloren geht. Die concentrirte Lauge gelangt schliesslich in hölzerne Krystallisirbottiche und die Krystallmasse wird in Kammern getrocknet, welche ebenfalls durch Soffioni geheizt werden. Es versteht sich, dass durch dieses unvollkommene Verfahren nur eine sehr unreine Borsäure gewonnen wird, da man sie

ohne weiteres nur in Weidenkörben abtropfen lässt und dann trocknet, auch sogar die Mutterlaugen wieder in die Abdampfpfannen zurückgibt. In der That enthält die toscanische Borsäure 10 bis 25 pC Sulfate des Ammoniums, Magnesiums, Natriums, Eisens und Calciums und noch andere Unreinigkeiten. Borsäure ist in heissem Wasser so viel leichter löslich als in kaltem, dass es möglich wäre, durch zweckmässigeres Krystallisationsverfahren ein reineres Product zu erzielen. Die Ausbeute aus den toscanischen Lagoni, täglich ungefähr 11 Tonnen, könnte viel weiter getrieben werden, wenn mehr Begehr danach einträte. Das gleiche gilt auch von den Liparischen Inseln; Vulcano liefert jährlich nur 4000 kg Borsäure.

Eine nicht unbedeutende Menge Borsäure wird seit einigen Jahren auch durch Zersetzung von Calciumborat mit Salzsäure gewonnen. Ein derartiges, ungefähr 40 pC Borsäure enthaltendes Mineral findet sich bei Sussurlo an der asiatischen Küste des Marmara-Meeres, unweit des Hafens Bendurma (Panderma).

Die rohe Borsäure dient zur Darstellung des Borax; reinere Säure wird aus *Stassfurtit* $(B^8O^{15}Mg^3)^2 + MgCl^2 + OH^2$ in Stassfurt gewonnen. Diese höchstens durch Wassergehal vom *Boracit* abweichende Verbindung, wie auch den Boronatrocalcit (§ 75), zersetzt man durch Salzsäure.

Für den geringen pharmaceutischen Bedarf bereitet man die Borsäure aus Borax. Man löst 10 Teile des letzteren in 30 Teilen siedendem Wasser, setzt 11 Teile Salpetersäure von 1.185 spec. Gew. zu und setzt die Flüssigkeit an möglichst kühle Stelle zum Krystallisiren:

$$\underset{\text{Borax.}}{B^4O^7Na^2(10\,OH^2)} + 2\,NO^3H = 5\,OH^2 + 2\,NO^3Na^2 + 4\,B(OH)^3$$

Die ausgeschiedene Säure wird auf dem Filtrum mit ein wenig kaltem Wasser abgewaschen und nochmals aus dem vierfachen Gewichte siedenden Wassers umkrystallisirt. Man kann sich zur Zersetzung auch einer andern Säure bedienen, aber

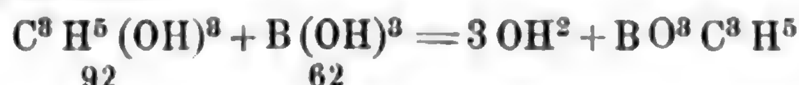
das Natriumnitrat, das sich bei obigem Verfahren bildet, ist eines der reichlicher löslichen Natriumsalze und durch Waschen und Umkrystallisiren der Borsäure leicht zu beseitigen. Kommt es auf grösste Reinheit der Säure an, so muss sie aus Weingeist umkrystallisirt werden.

Zusammensetzung.

B	11	17.74		oder		
3 O	48	77.42		B^2O^3	70	56.45
3 H	3	4.84		$3\,OH^2$	54	43.55
$B(OH)^3$	62	100.00		$2\,B(OH)^3$	124	100.00

Eigenschaften. Die Borsäure bildet grosse weiche, dem triklinen System angehörige Krystallblätter oder Schuppen von 1.435 sp. Gew., welche sich bei 17° in 24 Teilen, bei 100° in 3 Teilen Wasser auflösen; eine nicht unerhebliche Menge Borsäure geht mit den Wasserdämpfen schon bei 60° fort. 1 Teil der Säure wird von 6 Teilen Weingeist von 0.884 spec. Gew. bei 17° gelöst und schiesst aus heiss gesättigter Lösung leicht, doch nur in kleinen Krystallen an. In Äther ist die Borsäure nicht löslich.

Beim Eindampfen der weingeistigen Lösung verflüchtigt sich noch mehr Säure, als mit den Wasserdämpfen. Glycerin nimmt in der Wärme sehr viel Borsäure auf, so dass es beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt. Wenn man gepulverte Säure nach und nach in erhitztes Glycerin, beide im Verhältnisse ihrer Moleculargewichte, einträgt, so entsteht Borsäure-Glycerinester:



$$\underset{92}{C^3H^5(OH)^3} + \underset{62}{B(OH)^3} = 3\,OH^2 + BO^3C^3H^5$$

Vollständiger erfolgt diese Ätherbildung, wenn man die Borsäure in Form des Anhydrids anwendet. Der Ester wird von Alcohol unverändert aufgenommen und bildet nach dessen Verdunstung eine amorphe, zerfliessliche Masse, welche als Antisepticum empfohlen worden ist.

Rauchende Schwefelsäure nimmt besonders beim Erwärmen die Borsäure in grosser Menge auf; verdampft man bei 280° die überschüssige Schwefelsäure, so erstarrt die Masse in der

Kälte krystallinisch und entspricht der Formel $(SO^4 HBO)^2 SO^3$. Sie wird an der Luft feucht und durch Abscheidung von Borsäure trübe.

Die wässerige und weingeistige Lösung der Borsäure schmeckt nicht sauer, sondern schrumpfend süsslich; sie rötet Lackmus, nicht aber die Lösung des Tropaeolins und verhält sich auch zu Phenolphtaleïn wie Seite 172 angegeben. Die Borsäure färbt aber Curcumapapier schwach rotbraun. Versetzt man ihre Auflösung mit einer sehr geringen Menge einer starken Säure, am besten Phosphorsäure, befeuchtet damit einen durch Curcuma gefärbten Papierstreifen, und trocknet denselben, so nimmt er schön rote Farbe an, welche beim Besprengen mit verdünntem Ammoniak vorübergehend dunkelblau wird. Das Curcumapapier lässt sich am besten erhalten, wenn man 1 Teil Curcumapulver wiederholt mit Schwefelkohlenstoff auswäscht, dann trocknen lässt und mit 5 Teilen Chloroform digerirt. Das mit dem doppelten Gewichte Weingeist verdünnte Filtrat kann man sofort mit einigen Tropfen Phosphorsäure versetzen und damit ungeleimtes weisses Papier tränken.

Die Säurenatur der Borsäure ist so wenig ausgeprägt, dass ihre Lösung in derjenigen des Mononatriumcarbonates $(CO^3 HNa)$ keine Entwickelung von Kohlensäure veranlasst. Damit stimmt auch die Thatsache überein, dass die Borsäure selbst bei Siedehitze aus der Lösung von Natriumthiosulfat keinen Schwefel abzuscheiden vermag. Doch wird gepulvertes Magnesium von einer bei 15° gesättigten Borsäurelösung unter lebhafter Wasserstoffentwickelung angegriffen.

Löst man Borsäure in 30 Teilen warmem Glycerin, das vorher möglichst concentrirt worden war, erhitzt die Lösung in offener Platinschale zum Sieden und entzündet die Dämpfe, so brennen sie mit schön gelbgrüner Farbe fort, bis die Borsäure in das bei dieser Temperatur noch nicht flüchtige Anhydrid übergegangen ist, von welchem Augenblicke an die grüne Farbe verschwindet und das Glycerin verkohlt. Auch die weingeistige Auflösung der Borsäure brennt, jedoch weniger

ruhig, mit grüner Farbe. Die Verbindungen des Thalliums, des Kupfers, auch Chloräthyl und analoge Substanzen färben die Flamme ähnlich.

Die Borsäure bildet mit Alcoholradicalen flüssige Ester, z. B. Methylester $B(OCH^3)^3$, Äthylester $B(OC^2H^5)^3$, Propylester $B(OC^3H^7)^3$, Amylester $B(OC^5H^{11})^3$, hingegen sind Salze jener Säure mit Metallen (Mg ausgenommen) noch nicht dargestellt worden.

Dieselbe verliert von 80° ab Wasser und bildet Anhydride. Bei 80 bis 100° entsteht *Metaborsäure:* $B(OH)^3$ weniger $OH^2 = BO^2H$.

Mit Kalium, Natrium, Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium bildet diese Säure krystallisirende Salze von der Formel $BO^2\overset{I}{M}$ und $(BO^2)^2\overset{II}{M}$. Das Ammonium liefert ein hierher gehöriges, gut krystallisirbares Salz: $(B^2O^4NH^4H)^2 + 3\,OH^2$. d. h. ein primäres oder Monoammoniumsalz. Die microscopischen Krystalle des in Stassfurt vorkommenden *Pinnoïts* sind das neutrale Magnesiumsalz der Metaborsäure:

$$(BO^2)^2Mg + 3\,OH^2$$

und vielleicht entspricht derselben auch der *Franklandit*

$$(BO^2)^{12}Ca^4Na^4 + 11\,OH^2.$$

Bei 160° legen sich 4 Mol. des obigen Anhydrids unter nochmaligem Wasseraustritte zu *Pyroborsäure* oder Tetraborsäure zusammen: $4\,BO^2H - OH^2 = B^4O^7H^2$.

Gut krystallisirte Salze dieser Säure sind z. B. das Rubidiumborat $B^4O^7Rb^2 + 6\,OH^2$, ferner $B^4O^7K^2 + 6\,OH^2$, $B^4O^7Na^2 + 10\,OH^2$, der gewöhnliche Borax, $B^4O^7Li^2$, dann die sauren oder Monoammoniumsalze $B^4O^7HNH^4 + 4\,OH^2$ und $(B^4O^7HNH^4)^2 + 5\,OH^2$, die in den Lagoni von Toscana freiwillig anschiessende, unter dem Namen *Larderellit* bekannte Verbindung $(B^4O^7HNH^4)^2 + 3\,OH^2$, sowie das künstlich zu gewinnende Salz

$$B^{12}O^{21}(NH^4)^2H^4 + 7\,OH^2 = (B^4O^7)^3H^4(NH^4)^2 + 7\,OH^2.$$

Auch B^4O^7Ba, B^4O^7Sr, $B^4O^7Ca + 8\,OH^2$ sind in Krystallen darstellbar und der bei Iquique in Peru (siehe bei Na-

triumnitrat und Borax) und in Toscana vorkommende *Hayesin* oder *Hydroborocalcit* ist $B^4 O^7 Ca + 4 OH^2$ oder $B^4 O^7 Ca + 6 OH^2$.

Auf so einfache Weise ist freilich z. B. der *Pandermit* $B^6 O^{11} Ca^2 + 3 OH^2$ nicht zu erklären.

Denkt man sich weiter 8 Mol. $BO^2 H$ weniger OH^2 zusammentretend, so gelangt man zu der Säure $B^8 O^{15} H^6$, deren Magnesiumverbindung $B^8 H^{15} Mg^3$ in dem oben erwähnten *Boracit* zu erblicken ist.

Durch vollständige Entwässerung der Borsäuren bei einer 160° übersteigenden Temperatur entsteht endlich das letzte Anhydrid, $B^2 O^3$, welches sich in Rotglühhitze aufbläht, zähflüssig wird und sich in sehr hoher Temperatur verflüchtigt, was durch Wasserdämpfe sehr beschleunigt wird. Nach dem Erkalten bildet dasselbe eine glasartige, rissige Masse von 1.83 sp. Gew., welche so wenig wie die andern Anhydride der Borsäure krystallisationsfähig ist. An der Luft zieht das Oxyd $B^2 O^3$ langsam Wasser an und wird undurchsichtig; die wasserhaltige Kruste, nicht das Anhydrid selbst, löst sich leicht in heissem, absolutem Alcohol. Das gepulverte Anhydrid $B^2 O^3$ erhitzt sich mit dem doppelten Gewichte Wasser, schwillt beträchtlich an und geht in $B(OH)^3$ über. Mit absolutem Alcohol erwärmt sich das Anhydrid und liefert damit bei 120° den Ester $B(O C^2 H^5)^3$.

Prüfung. Eine sehr kleine Menge weingeistiger Auflösung der Borsäure darf bei öfters wiederholter Befeuchtung des Verdampfungsrückstandes, sowohl mit Weingeist als mit Wasser, zuletzt keinen Rückstand mehr liefern. In warmer concentrirter Schwefelsäure soll sich die Borsäure ohne Färbung oder Gasentwickelung auflösen; nach dem Erkalten darf eine darauf gegossene Schicht gesättigter Eisenvitriollösung nicht eine durch Gegenwart von Salpetersäure gefärbte Zone darbieten (S. 162). Wässerige Borsäureauflösung ist ferner auf Salzsäure und Schwefelsäure zu prüfen.

Geschichte. Homberg erhielt 1702 durch Erhitzung von Eisenvitriol mit Borax die Borsäure in sublimirter Form; sie wurde als Bestandteil des Vitriols betrachtet

und als Sel volatil narcotique du vitriol oder HOMBERG's Sedativsalz bezeichnet. BARON zeigte 1748, dass dasselbe in dem aus Asien kommenden Borax (siehe Geschichte des Borax § 75) an Natron gebunden sei und bei der oben erwähnten Behandlung durch die Wasserdämpfe mitgerissen werde. BARON lehrte auch, dass die Borsäure imstande ist, Salpeter und Kochsalz zu zerlegen.

HÖFER in Florenz entdeckte 1777 im Lagone Cerchiajo am Monte rotondo die Borsäure. Die grüne Färbung der Flamme durch Borsäure war 1780 schon bekannt. 1808 wurde letztere durch GAY-LUSSAC und THÉNARD einerseits und durch H. DAVY anderseits zerlegt, doch der Sauerstoffgehalt quantitativ erst 1824 durch BERZELIUS festgestellt. 1818 begann der Franzose LARDEREL am Monte Cerboli bei Pomarance die Borsäure durch Abdampfen des Wassers der Lagoni zu gewinnen. Er lieferte in den 10 Jahren 1818 bis 1828 nur 500 000 kg roher Säure; im folgenden Jahrzehnt, nachdem er 1827 die Holzfeuerung durch Abdampfung vermittelst der Soffioni selbst ersetzt hatte, $4^3/_4$ Millionen und gegenwärtig geben die 7 bei Castelnuovo gelegenen Werke im Besitze der Grafen LARDEREL jährlich über 3 Millionen kg. — Auf Vulcano ist die Borsäure 1819 durch den Apotheker ARROSTO in Messina erkannt worden.

Die Gegenwart des Bors im Meereswasser wurde 1864 von FORCHHAMMER durch die Untersuchung der Asche von Meerespflanzen erwiesen.

§ 50. Kohlendioxyd, Kohlensäureanhydrid, Kohlensäure. — Acidum carbonicum.

Vorkommen. Die Carbonate des Calciums, Magnesiums und des Eisens kommen als Kalkstein, Magnesit, Dolomit, Spateisenstein in grossen Mengen vor. Gasförmige Kohlensäure strömt in vielen Gegenden aus dem Erdinnern in die Atmosphäre oder wird von Quellwasser aufgenommen. Das Todes-

thal des Hochlandes von Diëng auf Java, die Hundsgrotte am See von Agnano, unweit Neapel, der Laacher See und das Brohlthal in der Rheinprovinz, Pyrmont, Eger sind solcher Ausströmungen wegen berühmt. An Kohlensäure reiche Mineralquellen gibt es in grosser Zahl. Die Ackererde vermag Kohlensäure zurückzuhalten, doch ist diese ein regelmässiger Bestandteil der Atmosphäre über der See wie am Lande. 10 000 Raumteile Luft enthalten 3 Raumteile Kohlensäure, d. h. auf 10 000 Gewichtsteile Luft kommen 4.2 Gewichtsteile CO^2.

Bildung. Die Entstehung des aus dem Erdinnern entwickelten Kohlendioxydes ist nicht sicher aufgeklärt; es wird erzeugt bei der Verbrennung von Kohle, Kohlenoxyd CO und organischen Körpern, sowie durch den tierischen Atmungsprocess, ferner durch Fäulnis, Verwesung und Gärung organischer Stoffe.

Darstellung. Zu pharmaceutischen Zwecken wird Kohlendioxyd aus Magnesit oder Kalkstein entwickelt, z. B.:

$$CO^3\,Ca + 2\,HCl = OH^2 + Ca\,Cl^2 + CO^2.$$

Die genannten Carbonate finden sich in völliger Reinheit weniger häufig, so dass sich dem Kohlendioxyd oft riechende Stoffe beimengen, welche dadurch beseitigt werden, dass das Gas durch Wasser, dann durch Auflösungen von Kaliumpermanganat und von Ferrisulfat, hierauf durch Bimssteinstückchen geleitet wird, welche mit concentrirter Schwefelsäure getränkt sind. Hierdurch werden z. B. entfernt: Salzsäure, Schwefelwasserstoff, organische Stoffe unbestimmter Natur.

Zusammensetzung.			Gefunden von		
			Lavoisier,		Dumas und Stas.
C	12	27.27		1784	1840
2 O	32	72.73	C	27	27.27
CO^2	44	100.00	O	72	72.73

In Raumteilen:	1	Volum	C Dampf	0.829	(hypothetisch)
	2	„	O	2.211	
	2	„	CO^2 =	3.040	
	1	„	CO^2 =	1.520	(Luft = 1.000)

Der allgemeine Sprachgebrauch hält noch an dem Ausdrucke Kohlensäure für die Verbindung CO^2 fest, obwohl sie nicht eine Säure ist.

Eigenschaften. Wenn Wasserstoff = 1, so beträgt das Gewicht eines gleichen Volums Kohlendioxyd 22; ein Liter des letzteren wiegt bei 0° und 760 mm Barometer 1.967 g (1 Liter Luft 1.293).

Das Kohlendioxyd riecht stechend und wirkt in einiger Menge, der Luft beigemischt, schädlich oder tödlich. Bei Ausschluss aller Feuchtigkeit wird blaues Lackmuspapier durch Kohlendioxyd nicht gerötet, wohl aber vorübergehend durch feuchte Kohlensäure. Durch Alkali gerötete Phenolphtaleïnlösung wird durch Kohlensäure wie durch Mineralsäuren und die stärkeren organischen Säuren entfärbt.

1 Vol. Wasser von 0° nimmt 1.797 Vol. CO^2 auf, bei 15° nur 1 Vol., bei 17° noch 0.9519 Vol. Obwohl heisses Wasser weit weniger aufzulösen vermag, hält es doch schwer, es durch Kochen von Kohlensäure ganz zu befreien. Unter höherem Drucke lässt sich in 1 Vol. Wasser nicht viel über 1 Vol. CO^2 auflösen, aber dieses eine Volum entspricht im Verhältnisse zu dem darauf lastenden Drucke einem beträchtlicheren Gewichte. Absoluter Alcohol von 0° absorbirt 4 Vol., bei 15° nur 3 Vol. CO^2; beim Verdünnen dieser Auflösung mit Wasser entweichen Kohlensäurebläschen.

Mit dem Ammonium und den Alkalimetallen bildet die Kohlensäure in Wasser lösliche Salze, Carbonate, von zweierlei Art, z. B.: a) CO^3HK saures, primäres Carbonat oder Bicarbonat, b) CO^3K^2 neutrales, secundäres oder normales Carbonat.

Von den andern einwertigen Metallen (übrigens auch vom Lithium, § 62) sind nur Carbonate der zweiten Classe darstellbar; die Carbonate der zweiwertigen Metalle (M) entsprechen der Formel CO^3M; „saure oder primäre Carbonate mehrwertiger Metalle" gibt es nicht. Derartige Verbindungen, z. B. ein „saures" Calciumcarbonat $(CO^3)^2H^2Ca$, müssten von einer hypothetischen Säure $C^2O^6H^4$ abgeleitet werden.

Die Carbonate des Ammoniums und der Alkalimetalle sind in Wasser löslich, nicht aber diejenigen der übrigen Metalle.

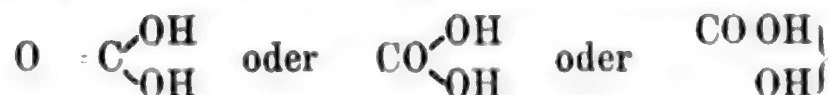
Die Kohlensäure muss durch die Formel CO^3H^2 ausgedrückt werden, ist aber unter gewöhnlichen Umständen nicht darstellbar. Wird jedoch Kohlendioxyd bei 0^0 in geschlossenem Rohre mit Wasser einem Drucke von ungefähr 16 Atmosphären ausgesetzt, so bildet sich die krystallinische Verbindung $CO^3H^2 + 6\,OH^2$.

Obwohl z. B. das Salz a) durch eine stärkere Säure zersetzt, nur CO^2 liefert: $CO^3HK + HCl = KCl + OH^2 + CO^2$, so darf doch wohl die Möglichkeit angenommen werden, dass CO^3H^2 in Auflösungen enthalten ist. Dafür spricht z. B. die Thatsache, dass pulverförmiges Magnesium, welches bei 15^0 ohne Wirkung auf Wasser ist, sogleich eine sehr lebhafte Wasserstoffentwickelung veranlasst, wenn man das Metall in kohlensäurereiches Wasser bringt: $CO^3H^2 + Mg = CO^3Mg + H^2$. Ebenso verhält sich das Magnesium in einer Auflösung, welche die geringste Menge eines sauren Carbonates, z. B. des Mononatriumcarbonates, enthält:

$$2\,CO^3HNa + Mg = (CO^3)^2MgNa^2 + H^2;$$

in der Lösung eines neutralen Carbonates wird durch Magnesium hingegen kein Wasserstoff entwickelt.

Was dem allgemeinen Sprachgebrauch gemäs Kohlensäure heisst, ist daher das Anhydrid einer eigentlichen Säure



$$O = C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} \quad \text{oder} \quad CO\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}COOH\\ OH\end{matrix}\right\}$$

Die Gruppe COOH, welche man als *Carboxyl* bezeichnet, weist der Kohlensäure ihre Stelle unter den organischen Säuren an (vergl. unter andern die Ameisensäure) und die Salicylsäure (§ 258) bietet, wie die Kohlensäure, ein Beispiel einer Säure, welche zweierlei Salze bildet, je nachdem nur der Wasserstoff des Carboxyls oder auch derjenige der Hydroxylgruppe OH gegen ein einwertiges Metall oder eine einwertige Atomgruppe ausgetauscht ist.

Denkt man sich 3 Mol. Kohlensäure unter Austritt eines

Mol. Wasser zusammentretend, so entsteht eine ***Polykohlensäure*** oder ***Pyrokohlensäure:*** $3(CH^2O^3)$ minus $OH^2 = C^3H^4O^8$. Diese im freien Zustande nicht gekannte Pyrosäure liefert jedoch krystallisirbare Salze mit Ammonium (§ 61), Kalium (§ 99) und Natrium (§ 76).

Durch Druck und Kälte lässt sich das Kohlendioxyd zu einer äusserst beweglichen Flüssigkeit von 0.88 spec. Gewicht bei 0° verdichten, welche sich mit Wasser nicht mischt, bei —78° schon siedet und bei 0° eine Spannung von 38.5 Atmosphären besitzt. Die Grossindustrie liefert flüssiges Kohlendioxyd in schmiedeeisernen Flaschen, welche eine bequeme Anwendung desselben, z. B. zur Herstellung kohlensäurereicher Getränke gestatten.

Flüssiges Kohlendioxyd dehnt sich bei Temperaturerhöhung stärker aus, als irgend ein anderer tropfbar oder gasförmig flüssiger Körper. Lässt man dasselbe ausströmen, so bewirkt seine plötzliche Verdampfung eine solche Temperaturerniedrigung, dass ein Teil des Kohlendioxyds zu einer schneeähnlichen Masse erstarrt. Fest zusammengepresst bildet diese harte, in Wasser untersinkende Stücke, welche einige Stunden aufbewahrt werden können, bevor sie gänzlich vergasen.

Infolge der Atmung kann der Kohlensäuregehalt in stark überfüllten Wohnräumen bis auf 60 Vol. in 10000 Vol. der verdorbenen Luft steigen. Die Bestimmung der Kohlensäure ist daher eine wichtige Aufgabe der Gesundheitspflege. Dieselbe lässt sich bequem ausführen, indem man z. B. 5 ccm in der Kälte gesättigtes Kalkwasser in einer Flasche von 505 ccm mit der zu prüfenden Luft schüttelt. Hatte man das Kalkwasser mit einem Tropfen Phenolphtaleïnlösung rot gemacht, so wird erst dann Entfärbung eintreten, wenn das Calciumhydroxyd vollständig zu Carbonat geworden ist. Je öfter die Flasche vermittelst eines Saugerohres wieder mit Luft gefüllt werden muss, um die Rotfärbung aufzuheben, desto ärmer an Kohlensäure ist die untersuchte Luft. Da nach § 20, Seite 73 1 Liter Kalkwasser $1^1/_4$ g CaO enthält und 1 ccm trockenes CO^2 1.848 Milligr. (bei 17°.5 und 760 mm Luftdruck) wiegt, so

entspricht 1 ccm Kalkwasser 0.53 ccm Kohlendioxyd. Auf Grund dieser Zahlen und der eben angegebenen Versuche lässt sich der Kohlensäuregehalt der betreffenden Luft ziemlich genau ermitteln.

Geschichte. Helmont, der zu Anfang des XVII. Jahrhunderts den Ausdruck Gas einführte, unterschied von andern luftartigen Flüssigkeiten das gas silvestre oder *gas carbonum*, welches er bei der Zersetzung der Carbonate durch Säuren, bei der Verbrennung der Kohlen, bei der Gärung bemerkte und in der Hundsgrotte, im Wasser von Spa in Belgien, beim Aufstossen aus dem Magen („gas ventosum") erkannte. Ebenso ermittelte Helmont, dass die Kohlensäure die Flamme löscht und Tiere erstickt.

Vermutlich ohne Rücksicht auf diese Forschungen führte Lazare Rivière, Professor der Medicin zu Montpellier (geb. 1589, gest. 1655), 1640 die Kohlensäure in den Arzneischatz ein, indem er die nach ihm benannte *Potio Riveri* empfahl. Sie bestand in einfachster Form aus 1 Scrupel ($1^1/_4$ g) Wermutsalz und 1 Löffel voll Limonensaft. Wermutsalz, Sal Absinthii, war aus der Asche der Artemisia Absinthium ausgelaugtes, rohes Kaliumcarbonat.

Die kohlensäurereichen böhmischen Mineralwasser von Sedlitz wurden 1724 von Friedr. Hoffmann, später auch von Neumann untersucht, und seit dem Jahre 1764 entwickelte sich eine reiche medicinische Literatur über die Heilkräfte der Kohlensäure.

Genauere Untersuchung der letzteren führte Joseph Black aus; er nannte sie 1757 *fixe Luft*, wegen des Vermögens, sich mit den Alcalien zu verbinden und sie teilweise zu neutralisiren. Bergman wie auch Scheele bezeichneten sie seit 1774 als Luftsäure.

Ihre Bestandteile ermittelte Lavoisier und Smithson, Tennant schied 1791 aus Calciumcarbonat vermittelst Phosphordampf Kohle ab. 1823 wurde CO^2 durch Faraday in flüssige, 1834 von Thilorier in feste Form gebracht. Simmler er-

kannte 1858 Einschlüsse von flüssigem Kohlendioxyd in Quarz und Topas.

Die wahrscheinlich einer grossen Entwickelung fähige industrielle Verwendung des flüssigen Dioxydes hat 1881 in den KRUPP'schen Eisenwerken begonnen. Die zur Aufbewahrung und Verwendung dienenden eisernen Gefässe müssen dem Drucke von 250 Atmosphären Widerstand leisten.

§ 51. Chromtrioxyd, Chromsäure-Anhydrid, Chromsäure. Acidum chromicum.

Vorkommen. Chromsäuresalze finden sich in der Natur sehr selten, wie z. B. im Rotbleierz CrO^4Pb; häufiger und bisweilen in grossen Massen tritt hingegen Chromeisenstein auf (siehe bei Kaliumdichromat § 102).

Darstellung. Man löst 2 Teile Kaliumdichromat in der Wärme in 7 Teilen concentrirter Schwefelsäure und 5 Teilen Wasser, giesst die Flüssigkeit von den nach einem Tage in der Kälte angeschossenen Krystallen des Kaliumsulfates ab, versetzt die Lösung mit 8 Teilen concentrirter Schwefelsäure und sammelt das nach Verlauf einiger Stunden abgeschiedene Chromsäure-Anhydrid. Dieses geschieht am besten auf einer mit der Wasserluftpumpe verbundenen Bimsteinplatte, welche es gestattet, die Krystalle mit ein wenig reiner, farbloser Salpetersäure nach und nach auszuwaschen, bis sie sich frei von Schwefelsäure erweisen, worauf sie durch Erwärmung auf ungefähr 70° von den letzten Spuren Salpetersäure befreit werden. Man kann auch das Anhydrid aus wenig Wasser umkrystallisiren und hierbei die Schwefelsäure durch Digestion mit Baryumchromat beseitigen. Zum Trocknen dienen frisch geglühte, poröse Thonplatten, welche unter einer Glocke über Schwefelsäure stehen.

Wenn man 10 Teile Baryumchromat mit 10 Teilen Wasser und 14 Teilen Salpetersäure (1.38 sp. Gew.) zerreibt und die Mischung unter Zusatz von 20 Teilen Wasser zum Sieden

erhitzt, so krystallisirt in der Kälte das Baryumnitrat grösstenteils heraus. Die abgegossene Flüssigkeit liefert beim Eindampfen noch etwas Nitrat und von diesem getrennt eine nur wenig Baryumnitrat enthaltende Chromsäure, welche mit Schwefelsäure vom Baryum zu befreien ist.

Bleichromat, Fluorcalcium und Schwefelsäure in der Platinretorte erhitzt, geben roten Dampf von Fluorchrom CrF^6, welcher sich bei guter Abkühlung durch eine Kältemischung zu einer roten, sehr stark rauchenden Flüssigkeit verdichten lässt. Schlägt man Wasser vor, so zerfällt der Dampf sofort in Fluorwasserstoff und Chromsäure-Anhydrid. Zur Darstellung beträchtlicher Mengen des letztern ist diese Methode schon wegen der gefährlichen Eigenschaften des Fluorchroms und des Fluorwasserstoffes ungeeignet.

Zusammensetzung.	Cr	52
	3 O	48
	CrO^3	100

Eigenschaften. Chromsäure-Anhydrid bildet entweder stark glänzende, dunkel scharlachrote, etwas violette Prismen des rhombischen Systems von 2.819 spec. Gewicht bei 20°, oder glanzlose, lockere, rein rote Flocken. Bei 190° schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; bei 250° zerfällt es grösstenteils in dunkelgrünes Oxyd Cr^2O^3 und 3 O, wobei auch rotgelbe Dämpfe auftreten, die sich im kälteren Teile des Rohres wieder zu Anhydridkrystallen verdichten. In sehr feuchter Luft zerfliesst das Anhydrid zu einer rotbraunen, nach Verdünnung mit Wasser gelbbraunen, bei noch weiterer Verdünnung rein gelben Flüssigkeit von saurem, dann schwach herbem Geschmacke. Eine nicht stark verdünnte Lösung nimmt beim Erwärmen weit deutlicher rote Farbe an. Chromsäure-Anhydrid und die Chromate, besonders die löslichen, sind starke Gifte.

In Schwefelkohlenstoff können die Krystalle des Chromsäure-Anhydrids einige Tage unverändert aufbewahrt werden, in Eisessig lösen sie sich sehr reichlich, doch ohne daraus wieder gut zu krystallisiren; die meisten andern organischen

Flüssigkeiten werden unter Reduction des Anhydrids zu Chromoxyd von dem ersteren angegriffen, was in vielen Fällen mit sehr starker Erhitzung, oft auch mit Entzündung verbunden ist. Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird das Chromsäure-Anhydrid ziemlich reichlich aufgenommen; beim Erwärmen verliert es Sauerstoff, so dass ein Chromoxydsalz entsteht.

Das Chromsäure-Anhydrid gibt in wässeriger Lösung sehr leicht Sauerstoff an die verschiedensten oxydationsfähigen, organischen und anorganischen Körper ab, besonders in der Wärme. Durch Zink oder Magnesium, nicht durch Eisen oder Zinn, wird es schon in der Kälte in braunes Oxyd CrO^2 (oder CrO^4Cr, Chromo-Chromat?) übergeführt, welches sich zum Teil als schlammiges Hydroxyd auf das Zink niederschlägt, zum Teil in Lösung bleibt, woraus es durch Alcohol gefällt wird. Bei grösserer Verdünnung gibt dieses Hydroxyd (CrO^2H^2?) eine gelbe Lösung von herbem Geschmacke; der nach dem Eindampfen derselben bleibende Rückstand löst sich in kaltem Wasser wieder auf.

Mit Basen zerfällt das braune Chromoxyd, sowohl in Lösung als auch nach dem Trocknen, in Chromsäuresalz und Hydrat: $3\,CrO^2 + 2\,NH^3 + 4\,OH^2 = CrO^4(NH^4)^2 + Cr^2(OH)^6$.

Durch Schwefelwasserstoff wird die Lösung des braunen Chromoxyds vollständig als grünlichgraues Hydroxyd gefällt.

Wässerige Lösung des Chromsäure-Anhydrids nimmt auf Zusatz von schwefeliger Säure, Schwefelwasserstoff, Ferrosalzen, grüne Farbe an, auch die durch Zink braun gewordene Lösung geht auf Zusatz von Säuren in grün über. Salzsäure liefert bei mässiger Concentration unter Chlorentwickelung eine braune Flüssigkeit: $CrO^3 + 2\,HCl = OH^2 + 2\,Cl + CrO^2$.

Starke Salzsäure gibt eine grüne Lösung von Chromchlorid: $2\,CrO^3 + 12\,HCl = 6\,OH^2 + 6\,Cl + Cr^2Cl^6$.

Wenn aber Chlorwasserstoff und Chromtrioxyd bei Ausschluss von Wasser aufeinander wirken, so entsteht Chromyl-

chlorid (Chlorochromsäure): $2\,HCl + CrO^3 = OH^2 + CrO^2Cl^2$. Das letztere kann auch durch Destillation von 5 Teilen Chlornatrium und 6 Teilen Kaliumdichromat (§ 102) mit 15 Teilen Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.) dargestellt werden. Wiederholt im Kohlensäurestrome rectificirt ist das Chlorid CrO^2Cl^2 eine dunkelrote, bei 118° siedende Flüssigkeit, welche durch Wasser zersetzt wird: $CrO^2Cl^2 + OH^2 = 2\,HCl + CrO^3$. An oxydirbare Körper gibt sie leicht Sauerstoff, an Kohlenwasserstoffe auch Chlor ab.

Setzt man der erwärmten Mischung von Chromsäure-Anhydrid und Salzsäure leicht oxydirbare organische Substanzen, wie z. B. Weingeist zu, so erfolgt die Einwirkung mit Heftigkeit.

Wie manche andere oxydirbare Substanzen besitzt auch das Chromsäure-Anhydrid die Eigenschaft, den Auflösungen der Guaiaconsäure eine prachtvoll blaue Farbe zu erteilen, wodurch Chromsäure-Anhydrid noch in Auflösungen erkannt werden kann, welche bis zur Farblosigkeit verdünnt sind. Zu diesem Zwecke stellt man eine frische Auflösung von Guaiaconsäure her, indem man Guaiakholzsplitter mit Chloroform auszieht. Das abfiltrirte Chloroform nimmt mit der geringsten Menge wässeriger Chromsäurelösung, oder mit der durch einen Tropfen Schwefelsäure angesäuerten Lösung eines Chromates geschüttelt, die erwähnte blaue Farbe an; bei sehr grosser Verdünnung der Chromsäure stellt sich eine mehr violettrötliche Farbe erst nach anhaltendem Schütteln ein. Diese Färbungen halten sich selbst am Lichte tagelang, im Dunkeln während einer Woche.

Nimmt man Weingeist statt des Chloroforms zum Ausziehen des Guaiakholzes, so kann man noch geringere Spuren von Chromsäure nachweisen, wenn man die weingeistige Flüssigkeit auf die Chromsäure schichtet und das Gemisch nur hin und her schwenkt, ohne es zu schütteln. An der Berührungsschicht entwickelt sich dann eine blaugrüne Zone und allmählich senkt sich die Guaiaconsäure in grünlichen, bald verblassenden Flocken.

Von der äussersten Empfindlichkeit ist ferner die schöne Reaction des Wasserstoffhyperoxydes O^2H^2 auf Chromsäure-Anhydrid. Man erhält eine hierzu geeignete Auflösung des erstern, wenn man 1 Teil Baryumhyperoxyd BaO^2 mit Wasser zerreibt und mit ungefähr 100 Teilen Wasser unter Zusatz von 2 Teilen Salzsäure (1.124 sp. Gew.) schüttelt. Einige Cubikcentimeter dieser O^2H^2 enthaltenden Flüssigkeit mit Äther übergossen, nehmen bei Gegenwart von Chromsäure-Anhydrid blaue, beim Schütteln in den Äther übergehende Farbe an, welche aber von weit geringerer Beständigkeit ist als die Guaiaconsäure-Reaction. Beim Verdunsten der blauen, mit Hülfe von Wasserstoffhyperoxyd erhaltenen Ätherschicht bleibt unter Sauerstoffentwickelung Chromsäure-Anhydrid zurück, daher die blaue Färbung des Äthers auf eine höhere Oxydationsstufe des Chroms (Überchromsäure-Anhydrid CrO^4?) zurückgeführt werden muss; diese Verbindung darzustellen ist jedoch noch nicht gelungen.

In der Auflösung des Chromsäure-Anhydrides oder Chromtrioxydes in Wasser ist *Chromsäure* CrO^4H^2 anzunehmen, welche man in kleinen, rotgelben, luftbeständigen Krystallen gewinnt, wenn man 5 Teile des Trioxydes mit 1 Teil Wasser auf 100° erwärmt und nachher abkühlen lässt. Den Metallen gegenüber verhält sich die Chromsäure beinahe ganz gleich wie die Schwefelsäure; die Chromate und die Sulfate krystallisiren in den gleichen Formen. Unter den Chromaten gibt es jedoch nur solche, in denen beide Wasserstoffatome durch ein Metall oder eine zweiwertige Atomgruppe ersetzt sind, also keine der Formel CrO^4HM entsprechende, sogenannte saure Salze (M einwertig gedacht), denn das „saure chromsaure Kalium" (§ 102) ist keineswegs CrO^4HK. Die der Pyroschwefelsäure (S. 143) entsprechende *Dichromsäure* $Cr^2O^7H^2$, deren Kaliumsalz gewöhnlich als saures chromsaures Kalium bezeichnet wird, ist nicht darstellbar.

Prüfung. Ein sehr geringer Gehalt an Schwefelsäure, Kaliumchromat und Kaliumsulfat, der sich nur bei sorgfältigster

Arbeit vermeiden lässt, wird der pharmaceutischen Brauchbarkeit des Chromsäure-Anhydrids kaum jemals im Wege stehen. Man prüft auf Schwefelsäure, indem man das Anhydrid in Wasser löst, mit Weingeist und Salzsäure kocht und zu der grünen Flüssigkeit Chlorbaryum tropft, wodurch keine Trübung entstehen darf. Glüht man Chromsäure-Anhydrid in einem Platinschälchen, so bleibt Chromoxyd Cr^2O^3 zurück, welches an siedendes Wasser Kaliumsulfat und Kaliumchromat abgeben würde.

Geschichte. Chromtrioxyd wurde von VAUQUELIN (siehe § 102) zuerst dargestellt; seine Zusammensetzung aber viel später erst durch BERZELIUS ermittelt.

§ 52. Kieselsäure. — Acidum silicicum.

Vorkommen. Das Anhydrid der Kieselsäure, SiO^2, ist der Quarz, welcher in amorphem oder krystallisirtem Zustande, in Gesteinen und als Sand einen der Hauptbestandteile der festen Erdoberfläche bildet. Ein Teil der amorphen, als Feuerstein, Jaspis, Opal, Hyalith, Kieselsinter, Kieselerde u. s. w. bezeichneten Formen scheint aus Säuren des Siliciums zu bestehen, da einzelne dieser Minerale in der Glühhitze bis 15 pC Wasser abgeben. In den gewaltigen Halmen der südindischen Bambusen scheidet sich Kieselerde in schönen amorphen, durchscheinenden Knollen, *Tabaschir*, aus. Auch der erdige *Kieselgur* verdankt dem Pflanzenreiche seinen Ursprung, indem er aus Kieselerde besteht, welche in die Membran der Diatomaceen eingelagert, nach der Fäulnis oder auch beim Verbrennen dieser Pflänzchen als Kieselskelett übrig bleibt. In manchen Gegenden gibt es sehr bedeutende Ablagerungen von Kieselgur, z. B. die „Infusorienerde“ der Lüneburger Heide.

Darstellung der Kieselerde. Aus einer Auflösung von Natriumsilicat (§ 81) oder Kaliumsilicat wird durch Zutropfen von Essigsäure, Salpetersäure oder einer andern Säure eine Gallerte von Kieselsäure SiO^3H^2 ausgeschieden, welche zu Klumpen oder zu einer pulverigen amorphen Masse austrocknet.

Wenn man das Natriumsilicat mit überschüssiger Salzsäure oder Essigsäure auf einen Dialysator bringt, so kann man durch nach und nach erneuertes Wasser alles Natriumsalz wegwaschen und auf dem Pergamentpapier eine Auflösung von Kieselerde behalten, welche aber, bei niedriger Temperatur dem freiwilligen Trocknen überlassen, doch einen in Wasser nicht wieder löslichen Rückstand gibt.

Erwärmt man die Kieselsäure, so verliert sie Wasser und gibt, durch Zusammenlagerung mehrerer Reste, Veranlassung zur Bildung von *Polykieselsäuren* oder *Anhydrokieselsäuren*. Dergleichen Säuren von keineswegs einfachem Baue liegen den verschiedenen Feldspatarten und andern der am meisten verbreiteten Minerale zu Grunde. In der Glühhitze gehen die Kieselsäuren in das Anhydrid SiO^2 über.

Geschichte. Ohne besondere Rücksicht auf die altbekannte Kunst der Glasfabrication zeigte der Neapolitaner J. B. Porta 1567, dass der Bergkrystall mit Pottasche zu klarem Glase geschmolzen werden kann, dessen Zerfliesslichkeit 1640 J. B. van Helmont hervorhob. Auch bemerkte dieser, dass man daraus durch Säuren wieder die Kieselerde mit ihrem ursprünglichen Gewichte abscheiden könne. Glauber empfahl 1648 Kaliumsilicat als innerliches Arzneimittel. 1823 stellte Berzelius das Silicium rein dar; 1858 erhielt es Wöhler in Krystallen.

Das oben genannte Tabaschir steht in Indien von Alters her im Rufe eines Heilmittels.

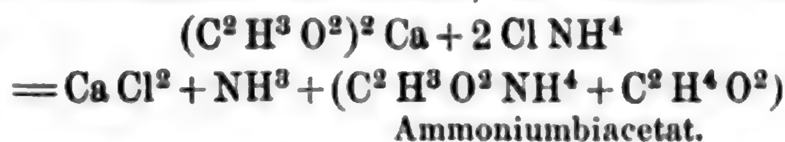
VI. Ammoniumsalze.

§ 53. Ammoniumacetat. — Liquor ammonii acetici.

Darstellung des Salzes. Am besten zu erhalten, indem man in Eisessig, der auf 50° erwärmt ist, gepulvertes Ammoniumcarbonat einträgt, solange es sich unter deutlichem

Aufbrausen löst. Wird die Flüssigkeit über Ätzkalk kalt gestellt, so krystallisirt neutrales Acetat in Blättern oder langen, äusserst zerfliesslichen Säulen heraus, welche unter geringer Temperaturerniedrigung in wenig Wasser löslich sind.

Wenn man scharf getrocknetes Calciumacetat oder Kaliumacetat mit Chlorammonium erhitzt, so sublimirt Ammoniumbiacetat:



$$(C^2H^3O^2)^2Ca + 2\,Cl\,NH^4$$
$$= Ca\,Cl^2 + NH^3 + \underbrace{(C^2H^3O^2NH^4 + C^2H^4O^2)}_{\text{Ammoniumbiacetat.}}$$

Das letztere, bei 76° schmelzende, bei 121° sublimirende Salz ist zerfliesslich, kann jedoch aus Wasser umkrystallisirt werden. Sättigt man es im geschmolzenen Zustande mit trockenem Ammoniak, so erhält man eine feste Krystallmasse von neutralem Acetat $C^2H^3O^2NH^4$.

Eigenschaften. Durch Abdampfen einer Auflösung des Ammoniumacetates verliert dieses Ammoniak und geht in Biacetat oder andere saure Salze, z. B. $(C^2H^3O^2.NH^4)^2 + 3\,C^2H^4O^2$ und $(2\,C^2H^3O^2NH^4 + C^2H^4O^2)^2 + 3\,OH^2$, über. Das neutrale Salz, trocken für sich erhitzt, gibt Wasser ab und wird zu Acetamid CH^3CONH^2, welches letztere auch entsteht, wenn man Essigester (§ 178) mit Ammoniak auf 120° erwärmt.

Ammoniumacetat-Lösung. — Liquor ammonii acetici.

Die Zerfliesslichkeit des festen Ammoniumacetates schliesst dieses Salz von der practischen Verwendung aus; die Pharmacopöen haben eine wässerige Auflösung desselben aufgenommen. Eine solche wird z. B dargestellt durch Sättigung von 10 Teilen Ammoniak mit Essigsäure und Verdünnung mit Wasser bis zu 30 Teilen. Diese Lösung enthält 15 pC Acetat, wenn das Ammoniak zehnprocentig ist. 1 Mol. $NH^3 = 17$ verbindet sich mit 1 Mol. Essigsäure = 60 zu $C^2H^3O^2NH^4$, also 77 Acetat. Nach der Gleichung $17 : 77 = 1 : x$ ist $x = 4.53$; also sind 4.53 Gewichtsteile Acetat, aus 10 Teilen Ammoniak entstanden, in 30 Teilen des Präparates gelöst oder 15.1 in 100.

Nach dem Ansatze 17:60 = 1:x ist x = 3.53, d. h. 1 Teil NH^3, enthalten in 10 Teilen Ammoniak, erfordert 3.53 Essigsäure zur Sättigung. Wenn die Säure 30 Procent $C^2H^4O^2$ enthält, so müssen 11.76 Teile derselben genommen werden, denn 30:100 = 3.53:x, woraus x = 11.76. Die Sättigung erfolgt unter Wärmeentwickelung; das sp. Gew. ist erst nach Herstellung der Temperatur von 15° zu bestimmen.

Das Ammoniumcarbonat enthält durchschnittlich 32 Procent NH^3; 32 Teile Ammoniak erfordern zur Neutralisation 32 × 3.53 = 113 Teile Essigsäure und geben 32 × 4.53 = 144.96 Acetat. 100 Teile Ammoniumcarbonat verlieren hierbei 56 pC Kohlendioxyd.

Wenn man also z. B. 100 Teile dieses Salzes mit nahezu 237 Teilen Wasser und 376 Teilen Essigsäure übergiesst, so wird die Flüssigkeit nach der Zersetzung 657 Teile betragen (100 + 237 + 376 — 56 = 657), worin 145 Teile Acetat. Soll die Auflösung 15 pC desselben enthalten, so muss sie auf 966 Teile verdünnt werden, also einen Zusatz von 966 — 657 = 309 Teilen Wasser empfangen. Bei der Zersetzung des Carbonates tritt Temperaturerniedrigung ein, hauptsächlich wegen des Überganges der Kohlensäure in Gasform; das specifische Gewicht darf daher erst bei Wiedereintritt der Temperatur von 15° bestimmt werden. Dasselbe beträgt für den verlangten Procentgehalt 1.032 bis 1.034, auf welche Zahl die Lösung zu bringen ist.

Um Pilzsporen zu zerstören, empfiehlt es sich, dieselbe kurze Zeit auf 100° zu erhitzen; nach der Abkühlung ist sie genau zu neutralisiren, wobei man sich nicht des Phenolphtaleïns bedienen kann, weil es durch Ammoniumsalze auch bei Überschuss von Ammoniak nicht rot gefärbt wird (§ 16, S. 62).

Prüfung. Die Auflösung des Acetates soll neutral, vollkommen flüchtig, farblos, von milde salzigem Geschmacke, ohne Geruch sein, das erwähnte sp. Gew. zeigen und sich frei von Metallen und Mineralsäuren erweisen. Wie bei so vielen Auflösungen der Salze organischer Säuren tritt auch

hier leicht Schimmel auf, wenn das Präparat längere Zeit vorrätig gehalten wird.

Geschichte. MINDERER führte 1616 dieses nach ihm als Spiritus ophthalmicus Mindereri benannte Präparat ein; TACHENIUS zeigte 1666, dass es aus „flüchtigem Laugensalze" und Essigsäure bestehe.

§ 54. Ammoniumsuccinat-Lösung. — Liquor ammonii succinici.

Darstellung. Wenn Bernsteinsäure mit 2 Teilen Wasser von 60° übergossen und durch allmähliches Eintragen von gepulvertem Ammoniumcarbonat gesättigt wird, so krystallisirt in der Kälte das neutrale Succinat $C^4H^4O^4(NH^4)^2$. Dieses Salz verliert an der Luft Ammoniak und geht in das Monoammoniumsalz, das saure oder primäre Ammoniumsuccinat $C^4H^5O^4NH^4$ über, dessen grosse trikline Krystalle sich an der Luft nicht verändern.

Zur Darstellung der althergebrachten Auflösung des neutralen Succinates benutzt man übungsgemäs nicht die reine, sondern die empyreumatische Bernsteinsäure (§ 204) und ebenso das mit brenzlichen Producten verunreinigte Ammoniumcarbonat (§ 61). Die zweibasische Bernsteinsäure CH^2COOH

CH^2COOH

verlangt zur Sättigung $2NH^3$; 1 Mol. Ammoniumcarbonat enthält 3 Mol. NH^3, also sind zur Sättigung von 3 Mol. der Säure 2 Mol. Ammoniumcarbonat erforderlich, oder in Zahlen: 2 Mol. Ammoniumcarbonat $= 2 \times 157 = 314$
3 „ Bernsteinsäure $= 3 \times 118 = 354$

Daraus entstehen 3 Mol. neutrales Succinat $= 3 \times 152 = 456$. Einem Mol. Bernsteinsäure = 118 Teilen entsprechen 152 Teile Salz $C^4H^4O^4(NH^4)^2$ oder einem Teile der Säure 1.2881 Salz.

Nimmt man in runden Zahlen 1 Teil Bernsteinsäure, 1 Teil Ammoniumcarbonat und 8 Teile Wasser, so entweichen bei der Zersetzung 0.56 Teile Kohlendioxyd, wenn das Carbonat richtig beschaffen war, sonst wohl etwas mehr. Die Flüssigkeit wird also 9.44 wiegen und 1.288 Teile Salz enthalten, d. h. 13.6 pC. Spec. Gewicht 1.050 bis 1.054. Wie bei Ammoniumcarbonat erwähnt, ist jedoch die Zusammensetzung dieses Präparates schwankend, so dass der berechnete Procentgehalt nur annähernd vorhanden sein kann.

Das Ammoniumsuccinat verliert beim Erwärmen, auch in Lösung, leicht Ammoniak, so dass die Herstellung der letztern in der Kälte zu geschehen hat; man reibt die Säure mit dem Carbonat zusammen, fügt das Wasser bei und befördert die Zersetzung durch Umschütteln. Mit Rücksicht auf die Neigung des Salzes, Ammoniak abzugeben, ist auch der obige geringe Überschuss an Ammoniumcarbonat nur zu billigen. Dafür spricht ferner der Umstand, dass das Ammoniumcarbonat in Wirklichkeit gewöhnlich nicht mehr den vollen Ammoniakgehalt besitzt. Eine schwach alcalische Reaction des Liquor ist deshalb auch nicht zu tadeln.

Die beiden zur Darstellung des Liquor ammonii succinici verwendeten Substanzen sind von empyreumatischen Stoffen begleitet, welche zunächst eine trübe Auflösung liefern, die sich nach einem Tage klärt. Die erwähnten Stoffe pflegen sich an der Luft dunkel zu färben, welche Eigenschaft sie auch nebst ihrem eigentümlichen Geruche auf diesen Liquor übertragen.

Prüfung. Frisch bereitet kann die Flüssigkeit wegen der darin noch gelösten Kohlensäure vorübergehend Lackmus röten; lässt man dieselbe durch Erwärmung einer Probe auf etwa 50° abdunsten, so soll damit befeuchtetes Lackmuspapier sich nicht mehr verändern oder schwach blau gefärbt werden. Mit überschüssigem, heiss gesättigtem Kalkwasser aufgekocht, muss der Liquor ohne Trübung Ammoniak ausgeben.

Tropft man Bleizuckerlösung (1 in 9 Wasser) zu der Lösung des Ammoniumsuccinates, so fällt ein amorphes Salz nieder,

welches sich in einem grossen Überschusse von Bleizucker wieder auflöst; bald aber krystallisirt das Bleisuccinat $C^4H^4O^4Pb$ heraus.

Der Verdampfungsrückstand des Liquor muss beim Glühen verschwinden. Der letztere selbst soll sich mit 4 Teilen Weingeist (0.880 spec. Gewicht) klar mischen, was nicht der Fall ist, wenn andere Ammoniumsalze, welche hier etwa zu berücksichtigen wären, in reichlicher Menge vorhanden sind. Der mit gleichviel Wasser verdünnte Liquor darf auf Zusatz von Salpetersäure nicht oder fast gar nicht brausen und soll sich frei von Metallen, von Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure erweisen. Leichtflüchtige organische Säuren werden gefunden, indem man das Präparat mit Phosphorsäure versetzt und kurze Zeit kocht, wobei das Destillat z. B. bei Gegenwart von Essigsäure sauer reagiren müsste. Nichtflüchtige organische Säuren, wie Weinsäure, Citronsäure (auch Zucker), verhindern die Ausfällung von Eisenhydroxyd durch Ammoniak; versetzt man Liquor ammonii succinici mit Eisenchlorid, so fällt blassrotes, gallertartiges Ferrisuccinat heraus. Gibt man mehr Eisenchlorid und einen Überschuss von Ammoniak zu, so fällt alles Eisen in Form von basischem Succinat und Hydroxyd nieder. Ein Teil des Eisens bleibt hingegen bei Anwesenheit von Citronsäure und Weinsäure im Filtrat und ist darin z. B. durch Schwefelammonium zu erkennen.

Geschichte. Die Auflösung des Ammoniumsuccinates gehört unter die chemischen Präparate, deren Anwendung im Gegensatze zu rohen Pflanzenstoffen um die Mitte des XVII. Jahrhunderts, namentlich auch von ETTMÜLLER empfohlen wurde.

§ 55. Salmiak. — Ammonium chloratum.

Vorkommen. An vulcanischen Stellen der Erdoberfläche (vergl. bei Borsäure Seite 181) finden sich Ammoniak und Salzsäure sowohl frei als zu Salmiak verbunden. Auch in Stein-

kohlen, Steinsalz und in Mineralwassern ist schon Salmiak getroffen worden; immerhin ist die Menge des in der Natur vorhandenen Salmiaks nicht sehr bedeutend.

Bildung. Gleiche Volumina Ammoniak und Chlorwasserstoff verbinden sich zu Salmiak.

Darstellung. Die Steinkohlen enthalten als Überrest der in den lebenden Pflanzen vorhanden gewesenen Proteïnstoffe noch eine geringe Menge Stickstoff, der gewöhnlich nicht 2 pC übersteigt, d. h. derjenige Anteil, welcher in den Gasanstalten nutzbar gemacht werden kann. Glüht man die Steinkohlen mit Kalk, so geben sie weit mehr Stickstoff.

Bei der Verarbeitung der Steinkohlen zu Leuchtgas wird derselbe in Form von Ammoniak und Ammoniumverbindungen verflüchtigt, deren Menge in grossen Gasanstalten schliesslich so bedeutend ist, dass die Ammoniaksalze gegenwärtig grösstenteils aus dieser Quelle stammen. Bei einem Stickstoffgehalte von 0.7 pC können 20 000 kg Steinkohle 535 kg Salmiak liefern und Gasanstalten, welche jährlich Hunderttausende von Kilogramm Steinkohle verarbeiten, sind nicht selten.

Das aus den Retorten entweichende Gas enthält Wasserdampf, mit welchem sich ausser dem Teer in den Condensatoren Ammoniumcarbonat, Cyanammonium und Schwefelammonium verdichten. Diese Lösung, das *Gaswasser,* dient zur Darstellung des Salmiaks; das freie Ammoniak wird weiterhin durch die sogenannte LAMING'sche Masse (im wesentlichen Kalk und Ferrisulfat) gebunden und als Ammoniumsulfat (siehe § 58) verwertet.

Aus dem Gaswasser kann nach der Neutralisation mit Salzsäure und Eindampfen zur Krystallisation sofort Salmiak gewonnen werden, welcher jedoch so unrein ist, dass dieses Verfahren nur ausnahmsweise eingeschlagen wird. In der Regel setzt man dem Gaswasser Kalkmilch zu, treibt durch Wasserdampf das Ammoniak aus, reinigt es mit Hülfe von Kaliumpermanganat von empyreumatischen Stoffen und fängt es in Salzsäure auf, welche fortwährend in solcher Menge zugegeben

wird, dass am Grunde des Bleikastens, in welchem die Absorption stattfindet, Salmiak in reichlicher Menge auskrystallisirt. Derselbe wird vermittelst eines bleiernen Eimers mit Siebboden herausgeschöpft, nach dem Abtropfen in Weidenkörbe entleert und getrocknet.

Die völlige Reinigung des Salmiaks kann durch Umkrystallisiren oder Sublimiren erreicht werden. Im erstern Falle wird durch Zusatz von Ammoniak Ferrihydroxyd abgeschieden, wenn der Salmiak sich eisenhaltig zeigt, und in die heiss gesättigte Lösung noch so viel gereinigter Salmiak eingetragen, dass ein steifer Brei entsteht, den man fest in kegelförmige Abtropfgefässe (Zuckerhutformen) drückt und mit wenig Wasser oder reiner Salmiaklösung wäscht. Dieser klein krystallisirte Salmiak gelangt dann nach Art des Zuckers in Broten in den Handel.

Der durch Sublimation zu reinigende Salmiak wird vor dem Auskrystallisiren mit einer geringen, vorher zu bestimmenden Menge Calciumphosphat, in Salzsäure gelöst, versetzt, dann scharf getrocknet und aus thönernen Retorten sublimirt, wobei das Eisen als Phosphat zurückgehalten wird. Die Salmiakdämpfe verdichten sich in Backsteinkammern, welche mit möglichst eisenfreien Kieselsteinen ausgekleidet sind.

In andern Fabriken dienen flache gusseiserne, inwendig mit feuerfesten Steinen belegte Kessel zur Sublimation. Der Salmiak setzt sich als feste, durchscheinende Masse an flachen, gusseisernen Deckeln oder in bleiernen Hauben an, welche über die grossen Sublimirkessel gestülpt sind. Die mit Eisen in Berührung gekommene unreine Oberfläche der Brote wird durch Abschaben beseitigt.

Zusammensetzung.			
	NH^3	17.0	31.78
	HCl	36.5	68.22
	NH^4Cl	53.5	100.00

Eigenschaften. Je nach der Darstellungsweise kommt der Salmiak in mehlig krystallinischen oder durchscheinenden, zähen Massen in den Handel. Aus der wässerigen Auflösung schiesst er in Octaëdern und Würfeln des regulären Systems an oder

häufiger in federfahnenartig gereihten Combinationen derselben. Die Krystalle sind zähe und schwierig zu zerreiben, von 1.533 spec. Gewicht bei 4°. Bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich, verdampft der Salmiak ohne vorherige Schmelzung unter Rotglühhitze etwas leichter, als z. B. Arsenigsäure-Anhydrid und legt sich an kältere Wandungen in lockern Krystallen oder auch in amorphen, glasartigen Massen an. Im luftverdünnten Raume sublimirter, glasartiger Salmiak wird beim Ablösen undurchsichtig, so dass, ähnlich wie bei Arsenigsäure-Anhydrid, zwei Arten des amorphen Salzes zu unterscheiden sind.

Der Salmiak pflegt Lackmuspapier zu röten; wenn man seine Auflösung mit verdünntem Ammoniak versetzt, so dass sie nun nicht mehr auf Lackmus wirkt, so entfärbt dieselbe doch ein durch Alcali, z. B. durch Kalkwasser, mit Hülfe von Phenolphtaleïn gerötetes Papier. Man kann der Salmiaklösung überschüssiges Ammoniak zusetzen, ohne dass sie jene Eigenschaft einbüsst. Diese letztere kommt ganz allgemein den Lösungen der Ammoniaksalze zu; sie wirken auf gerötetes Phenolphtaleïnpapier wie freie Säuren (vergl. § 16, S. 62).

Die Neigung der Ammoniaksalze, in Säure und Ammoniak zu zerfallen, macht sich bei der Verdampfung des Salmiaks ebenfalls geltend. Sublimirt man denselben aus offener Platinschale, so wird ein benetztes rotes Lackmuspapier, das man in die weissen Nebel hält, stark blau. Wenn man nicht allen Salmiak verjagt und demselben einen blauen Lackmuspapierstreifen nähert, nachdem er aufgehört hat, weisse Dämpfe auszustossen, so findet man saure Reaction und beim Befeuchten zeigt sich der zurückgebliebene Salmiak sauer. Weit auffallender lässt sich der Zerfall des Salmiaks zeigen, indem man denselben in einer Schale, am besten in einer Platinschale von 6 bis 8 cm Durchmesser, bis zur lebhaften Verdampfung erhitzt und gleichzeitig vermittelst eines Stativs ein 2 cm weites, oben und unten offenes Glasrohr von 20 cm Länge bis in die Nähe des Salmiaks senkrecht in die Schale, ungefähr 1 cm über dem Salmiak hält. Während die Salmiaknebel in der

Schale alkalisch reagiren, wird Lackmuspapier durch die Dämpfe, welche nach kurzem dem Glasrohre entströmen, stark gerötet. Es ist besser zu diesem Zwecke das Lackmuspapier nicht zu durchfeuchten, sondern nur mit einzelnen Wassertropfen zu besprengen. Statt des Glasrohres kann auch ein gehörig angewärmter Trichter als Kamin dienen und ohne weiteres über den Salmiak in die Schale gestülpt werden. Durch ein engmaschiges Netz aus Platindraht, das man auf die Schale mit verdampfendem Salmiak legt, entweicht ebenfalls vorzugsweise Salzsäure.

Ein nicht allzu stark blau gefärbtes Stück Lackmuspapier, welches man mit einer geringen Menge genau neutralisirten Salmiaks in ein Glasrohr einschliesst, färbt sich rot, sobald man das Rohr in heisses Wasser taucht; in der Kälte wird das Papier wieder blau.

Bei dieser „*Dissociation*" des Salmiaks kommen in Betracht der Siedepunct seiner Bestandteile, welcher für Ammoniak bei — 38°, für Chlorwasserstoffsäure noch viel niedriger liegt. Ferner die Spannung des Dampfes, welche für Ammoniak bei 0° schon 4.4, für Chlorwasserstoff aber 33 Atmosphären gleich ist. Endlich die Dampfdichte, 0.589 bei Ammoniak und 1.259 für Chlorwasserstoff.

Die dichten weissen Nebel, mit welchen der zur Verdampfung erhitzte Salmiak alsbald den Raum erfüllt, bestehen zum Teil aus den beiden Bestandteilen desselben, welche sich aber sofort wieder vereinigen, daher die Atmung nicht auffallend belästigen.

Die Dampfdichte des Salmiaks, auf das spec. Gewicht der Luft = 1 bezogen, ist nahezu gleich demjenigen der letztern gefunden worden, was genügend mit der Berechnung stimmt, wenn Salmiakdampf als aus Ammoniak und Chlorwasserstoff bestehend vorausgesetzt wird. Es ist anzunehmen, dass sich bei der Sublimation des Salmiaks der grösste Teil desselben zersetzt. Bei Temperaturen, welche auf ungefähr 1100° zu schätzen sind, zerfällt weiterhin das Ammoniak in seine

Elemente. Aus ähnlichen Gründen werden auch manche Salze und Oxyde beim Erhitzen mit Salmiak in Chloride übergeführt, z. B. die Nitrate und Sulfate des Kaliums und Natriums vollständig, andere nur zum Teil.

An der Luft verändert sich der Salmiak unter gewöhnlichen Umständen nicht, eine sehr feuchte Atmosphäre vermag ihm wohl durch Verflüchtigung einer Spur Ammoniak zuletzt eine schwach saure Reaction zu verleihen; er schmeckt stark salzig.

Der Salmiak löst sich bei 0° in 3.5 Teilen Wasser zu einer zwar neutralen oder gewöhnlicher schwach sauren Flüssigkeit, welche aber doch sogar bei 0° an einen Luftstrom, welchen man während einer halben Stunde durchgehen lässt, Ammoniak abgibt.

Bei 15° bedarf der Salmiak 2.83 und bei 100° nur 1.37 Teile Wasser zur Auflösung. Die Salmiaklösungen zeigen in auffallendem Grade das Bestreben, an den Gefässwandungen in die Höhe zu kriechen, zu „effloresciren". Durch concentrirte Salzsäure wird aus gesättigter Lösung Salmiak gefällt. Werden 30 Teile Salmiak in 100 Teilen Wasser von 13.3° eingerührt, so sinkt das Thermometer auf — 5°; noch tiefer, wenn man Eis oder Schnee mit Salmiak mischt. Aus einer auf — 15° abgekühlten, gesättigten Salmiaklösung schiessen Krystalle des wenig beständigen Hydrates $NH^4Cl + 12 OH^2$ an.

In warmem entwässertem Glycerin löst sich der Salmiak reichlich auf und schiesst daraus in der Kälte grossenteils wieder in federigen Krystallen an.

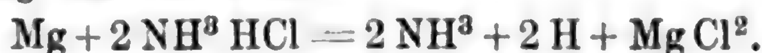
Von absolutem Alcohol wird nur sehr wenig Salmiak aufgenommen, von Weingeist je nach dem Wassergehalte mehr oder weniger.

Die bei 15° gesättigte wässerige Auflösung, 26 pC Salmiak enthaltend, zeigt 1.076 spec. Gewicht; kochend gesättigte Lösung siedet bei 115°. Hierbei entweicht Ammoniak und beim Einkochen der Auflösung geht zuletzt auch Salzsäure weg. Alle neutralen Ammoniumsalze solcher Säuren, welche bei 100° flüchtig sind, verhalten sich gleich, während die Salze

der weniger flüchtigen Säuren nur Ammoniak abgeben, so dass saures Salz entstehen muss; saures Sulfat und Oxalat verlieren kein Ammoniak. Beim Kochen der Salmiaklösungen erstreckt sich dieser Zerfall des Salzes nur auf etwa 1 pC Ammoniak, beim Sulfat beträgt der Ammoniakverlust mehr und noch viel mehr beim Oxalat.

Körper, welche nur so unmerklich alcalisch reagiren, wie z. B. Bleioxyd (§ 27, S. 95) oder Calciumcarbonat, veranlassen beim Erwärmen mit Salmiaklösung schon reichliche Ammoniakentwickelung. Wie bei Soda (§ 77) erwähnt, ist dagegen die Einwirkung der Magnesia auf Salmiaklösung wenig energisch.

Es versteht sich hiernach von selbst, dass die durch Salzsäure angreifbaren Metalle, selbst Silber, der Wirkung des Salmiaks und seiner Auflösung nicht widerstehen; aus eisernen Mörsern erhält man nicht eisenfreies Salmiakpulver, silberne Löffel werden von Salmiaklösung beschädigt und gepulvertes Magnesium eignet sich aus der letzteren unter lebhafter Gasentwickelung das Chlor an:



$$Mg + 2\,NH^3\,HCl = 2\,NH^3 + 2\,H + Mg\,Cl^2.$$

Es lässt sich nicht beweisen, dass die 4 Wasserstoffatome des Salmiaks ungleichartig seien, wie es der Fall sein müsste, wenn in demselben die Gruppen NH^3 und HCl vorhanden wären. Manchen Thatsachen würde es wohl entsprechen, anzunehmen, dass der Stickstoff die 4 Wasserstoffatome und das Chlor gleichmässig zusammenhalte, was durch die Formel $\overbrace{H\,H\,Cl\,H\,H}^{N}$ angedeutet wird, welche man dem Salmiak geben kann.

Dagegen sind anderseits die Verbindungen $(NH^3)^4\,HCl$ und $(NH^3)^7\,HCl$ in Krystallform darstellbar.

Prüfung. Diese kann zunächst gerichtet sein auf einen Gehalt an feuerbeständigen Stoffen, an andern Ammoniumsalzen, an Eisen und besonders auch Schwefelcyan. Sulfocyansaures Ammonium wird mit heissem Weingeist ausgezogen. Das nach dem Verdunsten des Weingeistes bleibende Sulfocyanat

wird in wenig Wasser aufgenommen und durch Zutröpfeln von Eisenchloridlösung erkannt; bei Gegenwart des Sulfocyanates wird die Flüssigkeit blutrot. Cyanammonium, schon bei 36° siedend, ist zu flüchtig und viel zu wenig beständig, um im Salmiak vorkommen zu können. In 4 Teilen Wasser muss dieser klar loslich sein.

Geschichte. Hal Ammoniakón bei den Griechen und Sal ammoniacum bei den Römern bedeutete zum Teil bis in das XI. Jahrhundert Kochsalz. Doch verordnete ALEXANDER TRALLIANUS im VI. Jahrhundert gemeines Salz (*ἁλῶν κοινῶν*) neben Salmiak (*ἁλῶν ἀμμωνιακῶν*).

Sal armoniacum, um das Jahr 1180 in Accon (Saint-Jean-d'Acre im nördlichen Palästina) eingeführt, dürfte wohl Salmiak gewesen sein, der aus vulcanischen Ländern Hoch-Asiens, z. B. vom Demawend, südlich vom Caspi-Meer, oder vom Tian-Schan stammte. Auf letztere Gegenden deutet vielleicht die Bezeichnung Sal tartaricum, welche dem Salmiak in frühester Zeit gegeben worden zu sein scheint.

Unter den arabischen Chemikern des IX. Jahrhunderts hatte schon GEBER Salmiak mit gefaultem Urin und Kochsalz (Sal commune) dargestellt; später wurde z. B. in Ägypten und Arabien Salmiak gewonnen, indem man den bei der Verbrennung des Mistes von Kamelen und andern Nutztieren gesammelten Russ, welcher Ammoniumcarbonat und wohl auch schon Salmiak enthält, mit Kochsalz in gläsernen Kolben der Sublimation unterwarf. 1609 wurde dieses Verfahren in Venedig durch ALESSANDRO CADENA eingeführt, welcher es in Cairo erlernt hatte.

GIOVANNI BATTISTA PORTA hatte 1558 in den phlegräischen Feldern bei Neapel Salmiak bemerkt; BOYLE zeigte 1611, dass aus Salmiak durch Ätzkali „flüchtiges Laugensalz" in Freiheit gesetzt werde, und ANGELUS SALA, zu Anfang des XVII. Jahrhunderts, verband das flüchtige Laugensalz (Ammoniak) mit Salzsäure zu Salmiak, durch welche letztere Bezeichnung gegen Ende des XVII. Jahrhunderts der auf Armenien hinweisende Namen Sal armeniacum verdrängt wurde.

Otto Tachenius erläuterte um das Jahr 1666 an dem Beispiele des Salmiaks, dass ein Salz aus Säure und Alkali bestehe, eine Definition, welche sich noch lange nach ihm nicht allgemeiner Anerkennung erfreute. (Vergl. § 96 und § 204, Seite 206.)

Geoffroy vermutete 1720, der Salmiak bestehe aus 1 Teil Säure und 15 Teilen flüchtigem Laugensalze. Bucholz bestimmte um das Jahr 1810 das Ammoniak zu 31, die Salzsäure zu 69 pC. 1756 wurde Salmiak in England, 1759 auch in Braunschweig und 1777 in Magdeburg fabricirt.

§ 56. Eisensalmiak. — Ammonium chloratum ferratum.

Salmiak und Eisenchlorid können zu schön dunkelroten octaëdrischen Krystallen $Fe^2 Cl^6 (NH^4 Cl^2)^4 + 2 OH^2$ vereinigt werden, worin das Eisenchlorid 56.5 pC beträgt. Schon die Zerfliesslichkeit dieser Verbindung würde ihrer practischen Anwendung im Wege stehen. Man stellt daher Mischungen mit weit weniger Eisenchlorid dar. 32 Teile Salmiak, im Wasserbade mit 9 Teilen Eisenchloridlösung von 1.282 spec. Gewicht zur Trockne gebracht, geben ein rotgelbes Pulver, welches 7.54 pC Ferrichlorid = 2.5 pC Eisen enthält und an der Luft allerdings auch leicht feucht wird. Mit Rücksicht auf die Veränderlichkeit seiner Bestandteile (§§ 55 und 153) wird das Präparat am besten *nicht lange vorrätig* gehalten.

Prüfung. Es ist festzustellen, dass das Präparat nicht Ferrochlorid (Eisenchlorür) enthält, in verdünnter Lösung also mit Kaliumferricyanid nicht einen blauen Niederschlag gibt. Ausserdem mag der Eisengehalt durch Ausfällung des Ferrihydroxyds mit Ammoniak bestimmt werden; das geglühte Eisenoxyd soll 3.65 pC betragen, wenn das Präparat völlig trocken war, was aber selten der Fall sein wird.

In kürzerer Zeit lassen sich übrigens das Eisen sowohl als das Ammoniak auf massanalytischem Wege bestimmen.

Geschichte. Basilius Valentinus unterwarf calcinirten Vitriol mit Salmiak der Sublimation und musste wohl in dem Producte, dessen Zerfliesslichkeit er hervorhob, Eisensalmiak erhalten haben.

§ 57. Ammoniumbromid, Bromammonium. — Ammonium bromatum.

Darstellung. Durch Sättigung von Bromwasserstoffsäure mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat. Die Säure erhält man durch Einwirkung von Brom auf roten Phosphor (S. 157):

$$5\,Br + P + 4\,OH^2 = PO^4\,H^3 + 5\,Br\,H.$$

Man lässt nach und nach 10 Teile Brom zu 15 Teilen Wasser tropfen, mit welchem man 1 Teil Phosphor gelegentlich umschüttelt. Nach beendigter Einwirkung destillirt man die Bromwasserstoffsäure bei 126° ab. Mit Ammoniak gesättigt liefert sie beim Eindampfen das Bromid.

Zusammensetzung.	NH^3	17	17.35
	HBr	81	82.65
	$NH^4\,Br$	98	100.00

Eigenschaften. Das Ammoniumbromid krystallisirt in Säulen von scharf salzigem Geschmacke, welche an der Luft sehr bald gelblich werden und saure Reaction annehmen (vergl. § 55, S. 210). In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich, wenig in Weingeist.

Prüfung. Durch Digestion der Auflösung (1 Salz, 9 Wasser) mit Bleihyperoxyd (§ 29) oder durch Schütteln mit Eisenchloridlösung (1.280 spec. Gewicht) würde Jod in Freiheit gesetzt, wenn ein Jodid beigemengt wäre. Bei Abwesenheit von Jod erkennt man einen Gehalt des Salzes an einem Chlorid in der bei Bromkalium (§ 89) auseinandergesetzten Art. Auch kann man das Brom mit chlorfreiem Kaliumpermanganat in der mit Salpetersäure versetzten Salzlösung austreiben und das Filtrat auf Chlor prüfen, nachdem man sich davon überzeugt hat, dass kein Brom mehr in der Flüssigkeit vorhanden ist. Dieses erkennt man durch Zusatz von Silbernitrat; entsteht

ein Niederschlag, so wird er ausgewaschen und in Wasser verteilt, worauf man, nach Zusatz von Chloroform, Chlorwasser zutröpfelt. Ist Brom vorhanden, so geht es alsdann mit rotgelber Farbe in die untere Schicht über.

Geschichte. Bromammonium ist zuerst von Balard (§ 2, S. 11) dargestellt worden.

§ 58. Ammoniumsulfat. — Ammonium sulfuricum.

Vorkommen. Krystallisirtes Ammoniumsulfat findet sich nicht selten als vulcanisches Product, z. B. in Toscana als Begleiter der Borsäure (S. 183) und wird von den Mineralogen als *Mascagnin* bezeichnet.

Darstellung. Ammoniumsulfat wird aus dem Gaswasser in derselben Art gewonnen wie der Salmiak, mit dem Unterschiede, dass Schwefelsäure statt der Salzsäure zur Anwendung kommt. Das zur Reinigung des Gases dienende Laming'sche Gemisch (Seite 206) bindet überdies ätzendes und kohlensaures Ammoniak in Form von Sulfat, welches durch Auslaugen gewonnen wird. Das rohe Ammoniumsulfat lässt sich durch Digestion seiner Auflösung mit Tierkohle entfärben oder auch durch Rösten in mässiger Hitze, welche färbende Stoffe zersetzt, ohne das Salz selbst erheblich anzugreifen. — England liefert jährlich ungefähr 100000 Tonnen Ammoniumsulfat.

Zusammensetzung.

SO^4	96		SO^4H^2	98	74.2
$2NH^4$	36	oder	$2NH^3$	34	25.8
$SO^4(NH^4)^2$	132			132	100.0

Eigenschaften. Die ansehnlichen Krystalle des Ammoniumsulfates, von 1.766 spec. Gew. bei 3.9°, gehören dem rhombischen System an und stimmen in dieser Hinsicht mit dem Kaliumsulfat überein. Sie schmelzen bei 140° unter starkem Schäumen und Spritzen und Entwickelung von Ammoniak; von ungefähr 280° an geben sie auch Wasser und

Stickgas aus, indem sich zugleich Sulfat und Sulfit sublimirt. In der Seite 208 angedeuteten Weise in der Platinschale erhitzt liefert das Ammoniumsulfat gleichfalls saure Dämpfe, doch weniger auffallend als der Salmiak; bei Rotglut durch ein Rohr getrieben, zerfallen die Dämpfe des Sulfates zum Teil: $SO^4(NH^4)^2 = 4\,OH^2 + 2\,N + S$.

Bei 15° löst sich das Sulfat in 1.3 Teilen Wasser auf, bei 100° in 1.02, nicht in Weingeist. Die wässerige Lösung ist neutral und schmeckt widerlich salzig. 75 Teile des Sulfates bringen mit 100 Teilen Wasser von 13.2° eine Abkühlung auf 6.8° hervor. Beim Kochen einer Auflösung von Ammoniumsulfat entweicht etwas Ammoniak.

Aus der Auflösung des neutralen Salzes in warmer, concentrirter Schwefelsäure krystallisirt in der Kälte das primäre oder saure Salz SO^4HNH^4 in schönen rhombischen Prismen heraus. Ferner sind auch die Salze $(SO^4)^2H(NH^4)^3$ und $(SO^4)^3H^4(NH^4)^2$ krystallisirbar.

Schwefelsäure-Anhydrid und Ammoniak liefern das dem Ammoniumcarbaminat (§ 61) entsprechende Sulfaminat

$$SO^2(ONH^4)NH^2.$$

Prüfung. Die Abwesenheit von Chlorammonium und empyreumatischen Stoffen ist nachzuweisen.

Geschichte. Ammoniumsulfat wurde 1595 von Libavius dargestellt und seit 1667 von Glauber empfohlen, daher Sal secretum Glauberi genannt; als Arzneimittel fand es am Schlusse des XVII. Jahrhunderts häufig Anwendung.

§ 59. Ammoniumnitrat. — Ammonium nitricum.

Vorkommen. In geringer Menge in der Atmosphäre und den atmosphärischen Niederschlägen.

Bildung. Durch electrische Entladungen, auch durch die Einwirkung des Ozons auf Ammoniak oder der Salpetersäure auf manche Metalle (§ 150).

Darstellung. Man sättigt Salpetersäure mit Ammoniumcarbonat oder Ammoniak und dampft zur Krystallisation ab.

Zusammensetzung.			
	NH^3	17	21.25
	NO^3H	63	78.75
	NO^3NH^4	80	100.00

Eigenschaften. Das Nitrat bildet rhombische Säulen, die bei 15° mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser oder mit ungefähr 3 Teilen verdünnten Weingeistes (0.890 spec. Gew.) neutrale Lösungen von bitterem und scharfem Geschmacke bilden, welche sehr bald saure Reaction annehmen. 3 Teile des Salzes bei 13°.6 mit 5 Teilen Wasser zusammengebracht, bringen die Temperatur auf —13°.6.

Bei 56° beginnt das Ammoniumnitrat zu schmelzen, wird bei 108° dünnflüssig, gibt bei 150° weisse Nebel aus und entwickelt weiterhin unter Aufwallen von ungefähr 238° an Stickoxydul: $NO^3HNH^3 = 2OH^2 + N^2O$. Doch geht auch unzersetztes Salz über und das Destillat reagirt sauer. Mit Kohlenpulver erhitzt oder auf glühende Kohlen geworfen, verpufft das Nitrat. In geschmolzenem Zustande oxydirt es die leichter oxydirbaren Metalle und zerstört viele organische Substanzen indem das Stickoxydul Sauerstoff abgibt.

Geschichte. Das Ammoniumnitrat ist von Glauber 1667 zuerst dargestellt und als Nitrum flammans beschrieben worden.

§ 60. **Ammoniumphosphat. — Ammonium phosphoricum.**

Darstellung. Man dampft Phosphorsäure von 1.12 spec. Gew. auf die Hälfte ein, lässt sie auf 50° abkühlen und trägt kleine Stücke von Ammoniumcarbonat ein, so lange sie sich unter deutlichem Aufbrausen lösen. Die Flüssigkeit erhält man auf der erwähnten Temperatur, bis sie nicht mehr sauer reagirt und setzt sie hierauf zum Krystallisiren in die Kälte. Die Krystalle werden nach dem Abtropfen an der

Luft bei höchstens 40° getrocknet und verschlossen aufgehoben.

Zusammensetzung.			
	P^2O^5	142	53.8
	$4NH^3$	68	25.8
	$3OH^2$	54	20.4
	$2PO^4H(NH^4)^2$	264	100.0

Eigenschaften. Dieses Salz, secundäres oder Diammoniumphosphat, schiesst in grossen monoklinen Säulen von 1.64 spec. Gewicht an, welche an feuchter Luft Ammoniak verlieren. In der Hitze schmelzen sie und zerfallen der Hauptsache nach in Wasser, Ammoniak und Metaphosphorsäure:

$$PO^4H(NH^4)^2 = OH^2 + 2NH^3 + PO^3H.$$

Die letztere hält sehr hartnäckig Ammoniak zurück und verflüchtigt sich schliesslich in starker Glühhitze mit demselben.

Das Salz löst sich unter Abkühlung in 4 Teilen Wasser von 15° und erfordert weniger in der Wärme, doch geht hierbei sehr bald Ammoniak weg und die ursprünglich alcalische Lösung wird sauer, indem sich das primäre Salz $PO^4H^2(NH^4)$ bildet, dessen tetragonale, sauer reagirende Krystalle schwieriger löslich sind, als die des secundären Phosphates.

Die Auflösung des letzteren schmeckt kühlend und nicht unangenehm salzig; durch Weingeist wird das Salz niedergeschlagen. Löst man es in starkem Ammoniak bei 40° bis zur Sättigung auf, so krystallisirt beim Erkalten das tertiäre Salz oder Triammoniumphosphat $PO^4(NH^4)^3 + 3OH^2$, welches an der Luft Ammoniak verliert. Das Diammoniumphosphat ist das beständigste dieser Salze und findet sich sogar in gewissen Guanosorten.

Prüfung. Nachdem Phosphorsäure und Ammoniak in dem Präparate nachgewiesen sind, ist es auf Arsen (wie bei Phosphorsäure Seite 162 angegeben), Metalle, Schwefelsäure und Salzsäure zu prüfen. Reagirt die Auflösung alcalisch, so ist wohl das Monoammoniumsalz ausgeschlossen, nicht aber das

tertiäre Salz, dessen Phosphorsäuregehalt sehr wesentlich von demjenigen des Diammoniumphosphates abweicht:

P^2O^5	142	34.97
$6\,NH^3$	102	25.12
$9\,OH^2$	162	39.91
Triammoniumphosphat	406	100.00

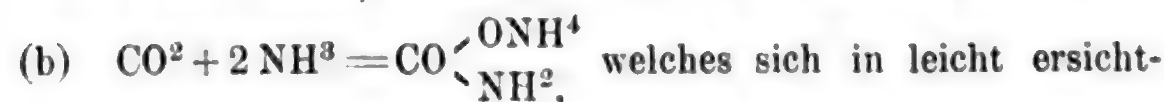
Um zu entscheiden, ob das Präparat beträchtliche Mengen dieses Salzes enthält, müsste man ersteres mit der vierfachen Menge frisch geglühten Bleioxyds genau mengen und glühen. Die Gewichtszunahme ist auf Rechnung der Phosphorsäure zu setzen.

§ 61. Ammoniumcarbonat. — Ammonium carbonicum.

Vorkommen. Die Verbindung CO^3HNH^4, nicht das gebräuchliche Carbonat, findet sich in rhombischen Krystallen in geringer Menge im Guano.

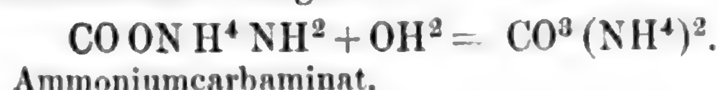
Bildung. Wenn man ein Gemenge von 2 Volum Kohlendioxyd und höchstens 3 Volum Ammoniak bei Gegenwart von Wasserdampf abkühlt, so bildet sich das officinelle Salz und ebenso, wenn man irgend eines der andern Carbonate oder Carbaminate des Ammoniums mit Wasser rasch erhitzt. Gleiche Volumina Kohlendioxyd, Wasserdampf und Ammoniak verdichten sich hingegen zu Monoammoniumcarbonat (saurem oder primärem Carbonat): (a) $CO^2 + OH^2 + NH^3 = CO^3HNH^4$.

Wirken Kohlendioxyd und Ammoniak in trockenem Zustande aufeinander, so entsteht nur carbaminsaures Ammonium:



(b) $CO^2 + 2\,NH^3 = CO\langle^{ONH^4}_{NH^2}$, welches sich in leicht ersichtlicher Weise von der Kohlensäure $HO - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - OH$ ableiten lässt.

Durch Wasser wird das Carbaminat in das wenig beständige Diammoniumcarbonat übergeführt:



$$\underset{\text{Ammoniumcarbaminat.}}{CO\,ON\,H^4\,NH^2} + OH^2 = CO^3(NH^4)^2.$$

Bei der trockenen Destillation tierischer Stoffe treten Bedingungen ein, welche den Gleichungen (a) und (b) entsprechen; die Zusammensetzung des in dieser Art dargestellten Ammoniumcarbonates, welches früher unter dem Namen *Hirschhornsalz* in den Handel kam, ist der Hauptsache nach auszudrücken durch die Formel $(CO^3\,H\,NH^4)^2 + CO\,ONH^4\,NH^2$.

Darstellung. Man erhitzt in gusseisernen Retorten Ammoniumsulfat oder auch Salmiak mit gepulvertem Calciumcarbonat: $SO^4\,(NH^4)^2 + CO^3\,Ca = OH^2 + SO^4\,Ca + \underset{\text{Carbaminat.}}{CO\,ONH^4\,NH^2}$

Das carbaminsaure Ammonium wird in bleiernen Vorlagen aufgefangen und unter Wasserzusatz aus eisernen Pfannen in Bleigefässe sublimirt, in welchen sich krystallinische Krusten des Ammoniumcarbonates ansetzen. Der hierbei stattfindende Vorgang könnte nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$2\,CO\,ONH^4\,NH^2 + OH^2 = \underset{\text{käufliches Carbonat.}}{(CO^3\,H\,NH^4\,.\,CO\,ONH^4\,NH^2)} + NH^3$$

Es scheint jedoch, dass bei der Fabrication eine entsprechende Ammoniakentwickelung nicht zu beobachten ist.

In einfacher Weise soll man auch Ammoniumcarbonat erhalten, wenn man das Gaswasser über Calciumcarbonat destillirt; leitet man Kohlendioxyd in die concentrirte Auflösung, so fällt das Salz $CO^3\,HNH^4$ heraus, welches sich durch Sublimation in das Carbonat des Handels verwandeln lässt.

Wo die Barytindustrie entwickelt ist, kann es vorteilhafter sein, Ammoniumcarbonat aus Salmiak und Baryumcarbonat darzustellen; das Chlorbaryum findet leichter Verwendung, als das Chlorcalcium:

$$2\,NH^4\,Cl + CO^3\,Ba = OH^2 + Ba\,Cl^2 + CO\,ONH^4\,NH^2.$$

Zusammensetzung.	$3\,NH^3$	51	32.5
	$2\,CO^2$	88	56.0
	OH^2	18	11.5
	$CO^3\,HNH^4 + CO\,.\,ONH^4\,.\,NH^2$	157	100.0

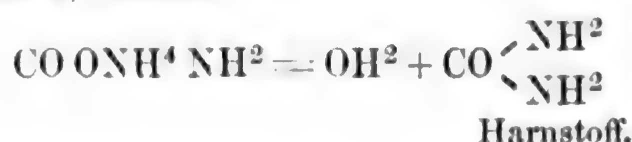
Hiernach erscheint das Salz als eine Verbindung von Monoammoniumcarbonat mit Carbaminat.

Die Zusammensetzung des sogenannten *anderthalbkohlensauren Ammoniums*, für welches das jetzt im Handel vorkommende Ammoniumcarbonat früher gehalten wurde, unterscheidet sich ganz wesentlich:

$4\,NH^3$	68	25.0
$3\,CO^2$	132	48.5
$4\,OH^2$	72	26.5
$(CO^3\,HNH^4)^2\,CO^3\,(NH^4)^2\,OH^2$	272	100.0

Eigenschaften. Das jetzt allein fabrikmässig dargestellte Salz bildet krystallinische, stark nach Ammoniak riechende, bald durchsichtige, bald mehr porzellanartige Massen. Zur Auflösung erfordern sie bei 15° 4 Teile, bei 65° nur $1\frac{1}{2}$ Teil Wasser. Wenn man 30 Teile des gepulverten Salzes mit 100 Teilen Wasser von 15.3° mischt, so sinkt das Quecksilber auf 2.2°. Durch Weingeist von 0.830 spec. Gew. wird das Salz in die beiden oben angedeuteten Bestandteile zerlegt, indem Carbaminat in Lösung geht und das Monoammoniumcarbonat zurückbleibt.

Das Carbaminat bildet grosse, nach Ammoniak riechende zerfliessliche Krystalle, welche bei 60° ohne zu schmelzen in CO^2 und NH^3 zerfallen und im geschlossenen Rohr bei 135° Carbamid (Harnstoff) liefern:



$$CO\,ONH^4\,NH^2 = OH^2 + CO\begin{matrix} NH^2 \\ NH^2 \end{matrix}$$

Harnstoff.

Das Monoammoniumcarbonat (saures Ammoniumcarbonat, primäres Carbonat oder Bicarbonat) kann in grossen, rhombischen Krystallen von 1.57 spec. Gewicht erhalten werden, wenn man das gewöhnliche Carbonat in wässeriger Lösung mit Kohlensäure sättigt. Dieselben riechen nicht nach Ammoniak, sind bei gewöhnlicher Temperatur kaum veränderlich, zerfallen aber bei 60° langsam in CO^2, NH^3 und OH^2 und lösen sich bei 15° in ungefähr 8 Teilen Wasser, nicht in Weingeist. Dieses Salz ist das beständigste Ammoniumcarbonat; stellt man das neutrale Salz, Diammoniumcarbonat $CO^3\,(NH^4)^2 + OH^2$ dar, indem man das käufliche Salz mit starkem Ammoniak digerirt und die Lösung in verschlossener Flasche erkalten lässt, so

schiessen Krystalle an, welche aber an der Luft feucht werden und zerfallen:

$$CO^3(NH^4)^2OH^2 = OH^2 + NH^3 + CO^3HNH^4.$$

Das fabrikmässig dargestellte Carbonat verdampft bei 60° unzersetzt und liefert im geschlossenen Rohr bei 130° Harnstoff. An der Luft verliert es allmählich unter Auflockerung bis 44 pC Kohlendioxyd und Ammoniak und hinterlässt im wesentlichen krystallinisch pulveriges Monoammoniumcarbonat CO^3HNH^4. Die Lösung des käuflichen Salzes in 1½ Teilen Wasser von 65° gibt beim Erkalten ebenfalls Krystalle des Monocarbonates; dergleichen werden auch durch Alcohol aus der wässerigen Lösung gefällt. Erwärmt man die wässerige Lösung des gewöhnlichen Ammoniumcarbonates, so beginnt es schon bei 47° Gas zu entwickeln, bei 75° geht viel Kohlensäure, von 85° an auch Ammoniak weg, und nach anhaltendem Kochen findet sich kein Salz mehr in der Flüssigkeit.

Das oben erwähnte, früher nach andern Methoden gewonnene *Hirschhornsalz* kann als eine Verbindung des gegenwärtig fabricirten Carbonates mit Monoammoniumcarbonat betrachtet werden: $CO^3HNH^4 + (CO^3HNH^4.COONH^4NH^2)$ oder $C^3O^8(NH^4)^4$. Diese einfachere Formel erlaubt, das Salz auf eine vierbasische Pyrokohlensäure oder Anhydrokohlensäure $C^3O^8H^4$ zurückzuführen, welche aus drei Molecülen der eigentlichen Kohlensäure unter Austritt von Wasser entstehen könnte (Seite 192): $\underset{\text{Kohlensäure.}}{3CO^3H^2}\quad OH^2 = \underset{\text{Pyrokohlensäure.}}{C^3O^8H^4}$.

Das Pyrocarbonat schmilzt beim Erwärmen, bevor es sich zersetzt.

Prüfung. Das Ammoniumcarbonat soll harte, durchscheinende Massen von krystallinisch faserigem Gefüge darstellen und darf nur an der Oberfläche mit Monoammoniumcarbonat bestäubt sein. Bei ungenügendem Verschlusse geht diese Umwandlung tiefer und erstreckt sich schliesslich auf die ganze Masse.

Das Monoammoniumcarbonat besteht aus:

NH^3	17	21.5
CO^2	44	55.7
OH^2	18	22.8
CO^3HNH^4	79	100.0

Wenn es in gelinder Wärme zerfällt, so kann es in Form von CO^2 und NH^3 77.2 pC seines Gewichtes Gas liefern. Das richtig beschaffene Ammoniumcarbonat hingegen müsste nach der Seite 220 angeführten Zusammensetzung schon 88.5 pC, also ein weit beträchtlicheres Volum Gas geben, wenn es in gleicher Weise zerfiele; es verdampft aber sogar schon von 60° ab als ganzes. In der Feinbäckerei wird daher dieses Carbonat dem Backwerke zugesetzt, um es äusserst porös zu machen. Es ist einleuchtend, dass zu diesem Zwecke in der That das fabrikmässig dargestellte, gewöhnliche Carbonat den Vorzug verdient und dass ein Gehalt von Monoammoniumcarbonat, welches durch Verwitterung entsteht, seine Brauchbarkeit zu jenem Zwecke vermindert.

Es scheint, dass trotzdem gelegentlich eine grösstenteils aus Monoammoniumcarbonat bestehende Ware in den Handel gebracht wird.

Die Lösung des Ammoniumcarbonates soll klar, farblos und ohne empyreumatischen Geruch sein, auch wenn man sie mit Salpetersäure neutralisirt. Nach anhaltendem Kochen der Auflösung des Carbonates unter mehrmaliger Erneuerung des Wassers, bis es keine alcalische Reaction mehr zeigt, darf schliesslich beim Verdunsten im Wasserbade kein Rückstand bleiben. Die mit Essigsäure neutralisirte Lösung ist auf Arsenigsäure-Anhydrid, Blei, Eisen und andere Metalle, auf Salzsäure und Schwefelsäure zu prüfen.

Empyreumatisches Ammoniumcarbonat. — Ammonium carbonicum pyrooleosum.

Das ursprünglich aus tierischen Stoffen durch trockene Destillation gewonnene Ammoniumcarbonat oder Hirschhornsalz

war mit übelriechenden Stoffen verunreinigt, welche ausserdem eine dunkelbraune Färbung des Präparates bedingten. Heutzutage wird kaum mehr solches Hirschhornsalz dargestellt, sondern statt dessen das oben beschriebene, reinere Carbonat gebraucht. Zu einzelnen Zwecken, wie z. B. bei der Herstellung des Liquor ammonii succinici, wird gewohnheitsmässig dennoch ein mit empyreumatischen Stoffen getränktes Ammoniumcarbonat genommen. In der Praxis wird dasselbe bereitet durch Zerreiben von 32 Teilen Ammoniumcarbonat mit 1 Teil sogenanntem *Tieröl, Oleum animale foetidum.* Das anfangs kaum gefärbte Gemisch wird bald braun.

Geschichte (vergl. Geschichte des Ammoniaks). Raimundus Lullus erhielt im XIII. Jahrhundert aus gefaultem Harne durch Abdestilliren des flüssigen Anteils ein Sublimat von „Sal volatile", d. h. Ammoniumcarbonat. Auch Basilius Valentinus bemerkte das Auftreten desselben („Spiritus salis urinae") im Helme des Destillationsgefässes, worin er Sal armoniacum (Salmiak) und Oleum tartari (Kaliumcarbonatlösung) kochte. Noch bei Glauber hiess das Ammoniumcarbonat *Spiritus volatilis salis armoniaci.* Je nachdem man diese oder jene Tierstoffe zur Darstellung des Salzes benutzte, hielt man es für specifisch verschieden, daher der Ruf des Hirschhornsalzes; erst Dossie wies 1758 die Übereinstimmung dieser Präparate nach.

VII. Lithiumsalze.

§ 62. Lithiumcarbonat. — Lithium carbonicum.

Vorkommen des Lithiums. Es ist im Mineralreiche und in der organischen Natur sehr verbreitet, doch nirgends in grösserer Menge vorhanden. *Triphyllin,* Lithiumphosphat mit Phosphaten des Eisens und Mangans, und *Amblygonit,* eine

ähnliche Verbindung von Phosphaten des Aluminiums und Natriums, enthalten bis über 4 pC Lithium. Um die Hälfte weniger Lithium findet sich durchschnittlich in feldspatartigen Mineralen, welche aus Aluminiumsilicat und Silicaten des Kaliums, Natriums und Lithiums bestehen, z. B. im *Spodumen* (Triphan) und *Petalit.* Nicht reichhaltiger pflegt der Lithiumglimmer oder *Lepidolith* zu sein, welcher jedoch z. B. bei Rozena in Mähren, sowie in Böhmen massenhaft auftritt.

Spuren von Lithium sind in sehr vielen, vielleicht den meisten Gesteinen, Salzlagern, Gewässern und Salzsolen nachzuweisen. Das Mineralwasser von Birresbronn in der Eifel enthält in 10 000 Teilen über 3 Teile Lithiumcarbonat; auch in den böhmischen Mineralquellen, in denjenigen von Baden-Baden, von Schinznach in der Schweiz, von Contrexéville (Département des Vosges) und vielen andern ist Lithium vorhanden. 1000 Teile Carlsbader Sprudelsalz enthalten 3 Teile Lithiumcarbonat. Äusserst beschränkt ist der Lithiumgehalt einzelner Meteorsteine und des Meeres, dagegen ist z. B. das Wasser des Toten Meeres verhältnismässig reich an Lithium.

Das Gedeihen von Pflanzen (in deren Asche Spuren von Lithium allerdings häufig vorkommen) wird durch reichliche Zufuhr von Lithiumsalzen beeinträchtigt.

Darstellung. Je nach ihrer Zusammensetzung und äussern Beschaffenheit können die lithiumhaltigen Gesteine in verschiedener Weise verarbeitet werden. Der am meisten benutzte Lepidolith, ungefähr zur Hälfte aus Kieselsäure bestehend, wird z. B. im Flammenofen geschmolzen und noch heiss mit Wasser besprengt, worauf er sich leicht in feinstes Pulver verwandeln lässt. Dieses erwärmt man in Bleipfannen mit gleich viel Schwefelsäure von 1.83 spec. Gewicht, kocht nach einem Tage die Masse mit viel Wasser aus, entzieht der Kieselsäure vermittelst bleierner Filterpressen die Salzlösung und dampft diese auf 1.38 spec. Gew. ein. Nach dem Erkalten krystallisiren die Alaune des Rubidiums und Caesiums mit wenig Kaliumalaun aus; Lithium, unfähig einen Alaun zu bilden, bleibt gelöst. Auf Zusatz von Pottasche fällt alsdann

Kaliumalaun als Krystallmehl heraus und durch Neutralisation mit verdünnter Pottaschelösung in der Wärme wird die Thonerde ganz beseitigt. Aus dem Filtrate scheidet sich beim Eindampfen Kali und das meiste Natron in Form wasserfreier Sulfate ab und aus der abgegossenen Flüssigkeit kann endlich durch Sodalösung unreines Lithiumcarbonat gefällt werden. Was noch in Lösung bleibt, wird durch phosphorsaures Natrium in der Wärme niedergeschlagen. Das rohe Lithiumcarbonat verwandelt man vermittelst Kalk in derselben Weise in Hydroxyd wie das Natriumcarbonat (vergl. S. 64) und ebenso das Phosphat des Lithiums durch Glühen mit Ätzkalk. Das Lithiumhydroxyd wird mit Wasser ausgezogen, eingedampft und schliesslich wieder vermittelst einer Auflösung von verwittertem Natriumcarbonat als kohlensaures Lithium ausgefällt. Das Natriumhydroxyd lässt sich mit wenig Wasser, hierauf mit Weingeist wegwaschen.

Zusammensetzung.	C	12				
	3 O	48	oder	CO^2	44	59.5
	2 Li	14		Li^2O	30	40.5
	CO^3Li^2	74			74	100.0

Dem Lithium kommt nächst dem Wasserstoffe das niedrigste Atomgewicht zu; addirt man es zu dem des Kaliums und teilt die Summe durch 2, so erhält man 23, die Atomgewichtszahl des Natriums. — Das specifische Gewicht des Lithiums 0.593 ist geringer, als das irgend eines andern festen Körpers.

Eigenschaften. Das Lithiumcarbonat ist ein luftbeständiges, amorphes oder undeutlich krystallinisches Pulver von 2.11 spec. Gew. bei 17.5°; es reagirt z. B. auf Lackmus oder Phenolphtaleïn stark alcalisch. Zur Auflösung bedarf es 80 Teile Wasser von 15° und ist in siedendem Wasser erheblich weniger löslich. Jedoch trübt sich die in der Kälte gesättigte Lösung beim Erhitzen auf 100° keineswegs und aus der bei Siedehitze gesättigten Auflösung setzen sich in der Kälte nach Monaten glänzende, microscopische Prismen und Tafeln fest an die Glaswand. Auch bei sehr langsamer Verdunstung einer in der Kälte gesättigten Auflösung bleiben

microscopische, entweder gut ausgebildete oder zu dichten Büschelchen verwachsene Krystalle zurück. Auf Zusatz von Alcohol, selbst bei sorgfältiger Überschichtung, liefert die Lösung des Lithiumcarbonates nur einen amorphen Niederschlag, welcher wie das krystallisirte Salz wasserfrei ist. Sättigt man Wasser bei 15° mit Kohlensäure, so vermögen 20 Teile der Flüssigkeit schon 1 Teil Lithiumcarbonat aufzulösen; Monolithiumcarbonat CO^3HLi ist aber nicht in fester Form zu erhalten, denn bei freiwilliger Verdunstung der Auflösung bleibt nur CO^3Li^2 zurück. In dieser Hinsicht verhält sich also das Lithium wie das Magnesium, Calcium, Strontium und Baryum, keineswegs wie die Alcalimetalle im engeren Sinne.

Lithiumcarbonat schmilzt schon im Glasrohre in der einfachen Weingeistflamme mit Leichtigkeit, entwickelt lebhaft Kohlensäure, greift das Glas sehr stark an und verbindet sich damit zu einer in Wasser und Säure nicht mehr vollständig löslichen Fritte. Die Carbonate des Kaliums und Natriums erweichen unter diesen Umständen nicht.

Im Platinlöffel schmilzt das Lithiumcarbonat und erstarrt beim Erkalten zu grossen, schön glänzenden Krystalltafeln einer Verbindung von Lithiumoxyd mit Carbonat, welche aus der Luft weder Wasser noch Kohlensäure anzieht und sich in Wasser langsam, ohne erhebliche Erhitzung auflöst. Bei anhaltendem Schmelzen bildet sich am Rande des Platingefässes gelbes Lithium-Platinoxyd. Auch Silber wird von schmelzendem Lithiumcarbonat stark angegriffen, nicht aber durch die Carbonate und Hydroxyde des Kaliums und Natriums.

An einen Gasstrom, welcher bei Glühhitze über schmelzendes Lithiumcarbonat geführt wird, gibt dieses den grössten Teil seines Kohlendioxydes ab.

Bei anhaltendem Kochen mit Wasser verliert das Lithiumcarbonat Kohlendioxyd, welches vermittelst heiss gesättigten Kalkwassers nachzuweisen ist. Dass ein Teil des Carbonates hierbei in Lithiumhydroxyd übergegangen, zeigt sich, wenn man die vom ungelösten Carbonat abgegossene Flüssigkeit mit über-

schüssigem Chlorbaryum schüttelt und vom niedergefallenen Baryumcarbonat abfiltrirt. Durch das Lithiumhydroxyd wird eine entsprechende Menge Baryumhydroxyd freigemacht, welches alcalisch reagirt, während das Carbonat sich mit Chlorbaryum umsetzend, seine alcalische Beschaffenheit verliert. Es folgt daraus, dass sich beim Abdampfen einer Carbonatlösung leicht Lithiumhydroxyd beimischen kann. Dieses Verhalten des Lithiumcarbonates entspricht dem des Magnesiumcarbonates.

Die Auflösung des Lithiumcarbonates schmeckt nicht weniger alcalisch als eine Sodalösung von gleicher Concentration; das trockene Salz zeigt keinen stärkern Geschmack. Dem Sulfate des Lithiums geht die Bitterkeit ab; es schmeckt nicht unangenehm salzig. Chlorlithium nähert sich in dieser Hinsicht mehr dem Kochsalze. Die Lithiumsalze sind in grössern Gaben entschiedener giftig als die Kaliumsalze.

Die gesättigte wässerige Auflösung des Lithiumcarbonates wird durch Alcohol getrübt; Natriumphosphat (§ 73) erzeugt darin erst nach einem Tage, sogleich beim Erwärmen, einen undeutlich krystallinischen Niederschlag von $PO^4 Li^3$. Durch arsensaures Natrium $AsO^4 HNa^2 + 12\,OH^2$ wird in der Wärme, nicht in der Kälte, ein körniger Niederschlag hervorgerufen. Andere Lithiumsalze werden bei angemessener Concentration sogleich durch das Arsenat und Phosphat getrübt und geben ein saures Filtrat, welches nach genauer Sättigung mit Natronlauge oder Ammoniak noch mehr Phosphat oder Arsenat fallen lässt: $3\,Li\,Cl + PO^4 HNa^2 = 2\,Na\,Cl + PO^4 Li^3 + H\,Cl$.

Die in diesen Reactionen liegende Übereinstimmung des Lithiums mit dem Magnesium erstreckt sich jedoch nicht auf ihr Verhalten zu arseniger Säure. Arsenigsaures Ammonium erzeugt in Lithiumsalzen keinen Niederschlag, wohl aber in den Magnesiumlösungen.

In vielen Beziehungen verhält sich das Lithiumcarbonat wie die Carbonate des Kaliums und Natriums; durch Platinchlorid, Überchlorsäure, Weinsäure, Picrinsäure, Kaliumantimoniat, Siliciumfluorwasserstoffsäure $Si\,Fl^6 H^2$, werden jedoch Lithiumauflösungen nicht getrübt. Das Picrat des Lithiums

erhält man in feinen Nadeln, wenn man Lithiumcarbonat im Überschusse mit Picrinsäure und Weingeist (0.810 spec. Gewicht) kocht; im Filtrate schiessen in der Kälte nach kurzem die Krystallnadeln des Picrates an. Nimmt man Wasser statt des Weingeistes, so erscheint das Picrat erst, wenn man die Auflösung eindampft.

Concentrirte Wasserglaslösungen werden durch Lithiumcarbonat gefällt, reichlicher durch die leichter löslichen Lithiumsalze. Das Carbonat erzeugt in Brechweinstein eine Trübung.

Die alcalische Wirkung des Lithiumcarbonates ist, seiner geringen Löslichkeit wegen, in manchen Fällen weniger energisch als die der beiden andern Alcalicarbonate. Wenn man z. B. Wismutoxyd oder das Nitrat (§ 139) mit wässeriger Auflösung von Traubenzucker oder Milchzucker kocht, so schwärzt es sich, sobald eine geringe Menge der Carbonate oder Hydroxyde des Kaliums und Natriums zugegen ist (§ 239); dem Carbonate und dem durch Glühen desselben erhaltenen Oxyde des Lithiums kommt dieses Vermögen nicht zu.

Das Carbonat und andere Salze des Lithiums, auf Platindraht in die Flamme gebracht, erteilen derselben eine schön rote Farbe, die sich von der durch Strontium hervorgerufenen leicht unterscheiden lässt. Natriumsalze verdecken die Lithiumflamme, betrachtet man sie jedoch durch eine blaue Glastafel oder ein mit Indigolösung gefülltes Glas, so tritt das Lithiumrot rein hervor.

Hat man ein Gemenge der Carbonate des Lithiums und Kaliums, so verflüchtigt sich zuerst das letztere mit der ihm eigenen, schön violetten Farbe und zuletzt beobachtet man die carminrote Lithiumfärbung in ganzer Reinheit. Wenn man durch grüne Flüssigkeiten nach den durch Kalium und Lithium gefärbten Flammen sieht, so findet man sie nur gelblich oder äusserst blass lila bei Anwendung von Kupferchlorid, Nickelchlorür, Chlorophyll, während das Rot des Strontiums nicht ausgelöscht wird. Andere grüne Flüssigkeiten hingegen vermögen wohl die violette Kaliumflamme zu entfärben oder in

blasses Lila abzuschwächen, lassen aber das Lithiumrot unverändert durch. So verhält sich die Auflösung des Kaliummanganates, die beim Übergiessen von Permanganat mit Ätznatron entsteht und noch mehr die Auflösung des Chromchlorids, welche man erhält, indem man rotes Kaliumchromat in 100 Teilen Wasser mit Alcohol und Salzsäure erwärmt. Statt derselben dient auch die Auflösung von Chromalaun in 40 Teilen heissen Wassers, welche in 6 mm dicker Schicht vor eine auf dunklem Hintergrunde brennende Gasflamme gehalten wird. Führt man eine kaliumhaltige Perle von Lithiumcarbonat in die letztere ein, so zeigt sich das Lithiumrot von Anfang an sehr deutlich. Die grünen Chromlösungen eignen sich vorzüglich zur Erkennung des Lithiums neben Kalium und Natrium, obwohl sie die gelbe Flamme des letztern nicht auslöschen.

Aus nicht zu sehr verdünnten Lithiumsalzen wird durch die Auflösungen der Carbonate der andern Alcalien kohlensaures Lithium gefällt, doch nicht bei Gegenwart von Ammoniaksalzen, da selbst trockenes Lithiumcarbonat mit Leichtigkeit z. B. von einer Lösung aufgenommen wird, welche $^1/_{10}$ Salmiak enthält.

Löst man Lithiumcarbonat in überschüssiger Phosphorsäure, so krystallisirt bald das Salz $(PO^4 Li^3)^4 OH^2$ heraus, während das Phosphat $PO^4 H^2 Li$ in Lösung bleibt. Beim Eindampfen des letztern können grosse, zerfliessliche Krystalle $(PO^4)^2 H^5 Li + OH^2$ und Krusten des Salzes $PO^4 Li^3 (PO^4 H Li^2)^2$ anschiessen. Die Verbindung $PO^4 H Li^2$ scheint für sich nicht bestehen zu können.

Prüfung. An der Platinöse muss das Lithiumcarbonat in der Gasflamme leicht zur klaren Perle schmelzen, welche der Flamme eine rote Farbe erteilt und sich endlich verflüchtigt. Erheblichere Mengen von *Natriumcarbonat* würden die Flamme gelb färben. Bei Gegenwart von Kaliumcarbonat würde das Präparat feucht sein; *Kaliumsalze* überhaupt sind durch Weinsäure zu erkennen. Die Tartrate des Lithiums sind sehr leicht löslich, ebenso auch das Picrat.

Auch eine Kohlensäurebestimmung, welche vermittelst der bei Dikaliumcarbonat § 100 angegebenen Methoden auszuführen ist, gibt Anhaltspuncte in Betreff der richtigen Beschaffenheit des Salzes, da es so viel reicher an Kohlendioxyd ist, als die Carbonate des Natriums, Kaliums und Magnesiums. 0.74 Teile Lithiumcarbonat müssen mit 1.26 Teilen Oxalsäure und 13 Teilen Wasser von 20° eine klare, neutrale Auflösung geben.

Endlich ist das Nitrat, das Chlorid und das Sulfat des Lithiums in Weingeist löslich. Wenn man 0.1 g Lithiumcarbonat in 1 ccm Wasser und 1 g verdünnter Schwefelsäure (1.112 sp. Gew.) löst, so dürfen 4 g Weingeist = 4.8 ccm (0.830 sp. Gew.) keine Trübung veranlassen; diese würde eintreten, wenn mehr als 3 pC Kaliumcarbonat vorhanden wären.

Verwandelt man das zu prüfende Präparat in Chlorlithium und trocknet es im Wasserbade, dann über Schwefelsäure aus, so muss es mit 20 Teilen Weingeist von 0.818 sp. Gew. unter Zurücklassung eines unbedeutenden Rückstandes eine klare Lösung geben, welche auch durch Äther nicht getrübt wird.

Da sich das Lithiumcarbonat in Wasser klar löst, so kann eine erhebliche Verunreinigung mit Carbonaten und Oxyden des *Calciums* und Magnesiums nicht leicht vorkommen. Die Löslichkeit der beiden letztern scheint allerdings durch die Gegenwart des Lithiumcarbonates erhöht zu werden. Um auf *Magnesium* zu prüfen, bedient man sich des Natriumphosphates, welches in der Kälte auch nach einigen Stunden keinen Niederschlag in Lithiumcarbonat hervorruft, so wie des arsenigsauren Ammoniums (S. 228). In neutralen schwefelsäurefreien Lithiumsalzen erzeugt Baryumhydroxyd keine Fällung, wohl aber bei Gegenwart von Magnesium. Kalk und Calciumsalze, Salze des Baryums und Strontiums werden aufgesucht, indem man das Lithiumcarbonat in Schwefelsäure auflöst.

Geschichte. Arfvedson fand 1817 im Laboratorium von Berzelius den Petalit der schwedischen Eisengrube Utö aus einem Doppelsilicat des Aluminiums und eines Alcalimetalles bestehend. Da die Sulfatlösung des letztern weder durch

Weinsäure, noch durch Platinchlorid niedergeschlagen werden konnte und die Rechnung auch nicht mit der Annahme von Natriumsulfat stimmte, so schloss Arfvedson auf ein neues Alcali, welches von Berzelius mit Bezug auf das Rohmaterial (*λίθειος* steinern) benannt wurde. Der Entdecker stellte auch sogleich die auffallenden Eigentümlichkeiten des Lithiumcarbonates fest, hob hervor, dass es Platin angreife und wies ferner Lithium nach im Spodumen und Lepidolith von Utö. A. Vogel fand es 1820 im Spodumen aus Tirol und C. G. Gmelin, welcher 1818 die Rotfärbung der Flamme durch das neue Alcali entdeckte, traf es im Lepidolith von Rozena, Berzelius 1825 in den böhmischen Mineralquellen. Bei der Vergleichung der alcalischen Wirkung des Lithiumcarbonates zeigte Lipowitz 1843, dass es Harnsäure (1776 von Scheele Blasensteinsäure, *Acidum lithicum*, genannt) leichter zu lösen vermag, als gleich verdünnte Lösungen der andern alcalischen Carbonate, weshalb es alsbald gegen Harnsteine gepriesen wurde.

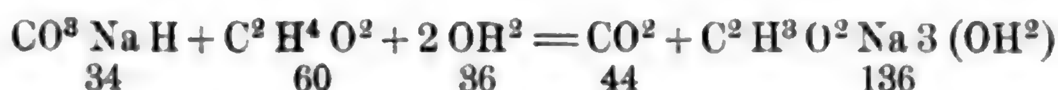
VIII. Natriumsalze.

§ 63. Natriumacetat. — Natrium aceticum.

Darstellung. In grösserem Masstabe durch Sättigung des rohen Holzessigs mit Soda und Abschöpfen des Teers, welcher sich namentlich nach dem Eindampfen zur Krystallisation noch reichlicher ausscheidet. Das Salz, nochmals in gleichviel siedendem Wasser gelöst und der Krystallisation überlassen, schiesst jetzt nur noch schwach gelblich gefärbt an und wird vollends gereinigt, indem man entweder die Auflösung mit Knochenkohle digerirt, oder das Acetat schmilzt. Zu letzterem Zwecke erhitzt man es unter stetigem Rühren bis ungefähr 150°, um das Krystallwasser zu verjagen, in welchem sich das Acetat zunächst verflüssigt. Das entwässerte, wieder staubtrockene Salz wird in einem weiten gusseisernen Kessel geschmolzen,

was ebenfalls grosse Aufmerksamkeit erfordert, indem die Erhitzung möglichst hoch getrieben und durch Umrühren sehr regelmässig geleitet werden muss, um die Teerstoffe zu verkohlen oder zu verbrennen. Übersteigt jedoch die Temperatur 315° erheblich, so beginnt auch das essigsaure Natrium selbst sich zu zersetzen. Die Schmelze, nach dem Erkalten gelöst, liefert ein bei gut durchgeführter Arbeit farbloses und geruchloses Filtrat und reines Salz.

In kleinerer Menge wird dasselbe durch Eintragen des Mononatriumcarbonates in erwärmte Essigsäure von 30 pC dargestellt:



$$\underset{34}{CO^3NaH} + \underset{60}{C^2H^4O^2} + \underset{36}{2\,OH^2} = \underset{44}{CO^2} + \underset{136}{C^2H^3O^2Na\,3\,(OH^2)}$$

60 Teile Essigsäure sind enthalten in 200 Teilen Säure von 1.041 spec. Gewicht bei 15°.

Zusammensetzung.	CH^3COONa	82	60.3
	$3\,OH^2$	54	39.7
	$C^2H^3O^2Na + 3\,OH^2$	136	100.0

Wenzel hatte schon 1777 den Wassergehalt zu 39.67 pC bestimmt.

Eigenschaften. Das wasserhaltige Acetat bildet monokline Säulen von 1.45 spec. Gew., welche in trockener warmer Luft verwittern, bei 58° erweichen, sich bei 75° verflüssigen und bei 123° das Krystallwasser verlierend als trockenes Pulver erhalten werden. Dieses schmilzt, einer gleichmässigen Temperatur von ungefähr 300° ausgesetzt, ohne Veränderung und erstarrt in der Kälte krystallinisch. Von 315° ab liefert das Salz hauptsächlich Aceton $CO(CH^3)^2$, Methan (Sumpfgas) CH^4 und auf je 2 Vol. des letztern 1 Vol. Kohlendioxyd, sowie als Rückstand mit Kohle gemengtes Carbonat. Das Aceton ist an seinem aromatischen Geruche und seinem in § 207 angegebenen Verhalten kenntlich, verdichtet sich unterhalb 56° und verbindet sich mit Mononatriumsulfit zu Krystallen $(CH^3COCH^3.SO^3HNa)^2 + OH^2$, welche durch Weingeist aus wässeriger Lösung gefällt werden können.

Entwässertes essigsaures Natrium ist imstande, 7 OH^2 anzuziehen, damit eine übersättigte Lösung von 65.4 Teilen des Salzes $C^2H^3O^2Na + 3\,OH^2$ in 34.6 Teilen Wasser darstellend, welche beim Schütteln unter Erwärmung Krystalle von eben erwähnter Zusammensetzung gibt, die nun jene 34.6 pC Wasser verdampfen lassen. 82 Teile entwässertes Salz mit 54 Teilen Wasser (3 OH^2) zusammengebracht, erhitzen sich sehr beträchtlich. 85 Teile krystallisirtes, wasserhaltiges Salz, gepulvert in 100 Teile Wasser von 10.°7 eingetragen, drücken die Temperatur auf — 4.°7 herab. Bei 15° löst sich dasselbe in 1.4 Teilen Wasser zu einer salzig-bitterlichen, nur auf Lackmus (vergl. S. 310) alcalisch reagirenden Flüssigkeit. 23 Teile Weingeist von 0.833 sp. Gew. bei 15° und 2 Teile bei Siedhitze vermögen 1 Teil des wasserhaltigen Salzes aufzunehmen.

6 Teile Eisessig bei Siedehitze mit 1 Teil entwässerten Acetates gesättigt, liefern in der Kälte Krystalle

$$C^2H^3O^2Na(C^2H^4O^2)^2,$$

welche bei 127° schmelzen und Essigsäure abgeben.

Prüfung. Wie bei Kaliumacetat.

Geschichte. Essigsaures Natrium wurde 1736 zuerst von Duhamel du Monceau bei seiner Untersuchung des Kochsalzes (§ 66) erhalten; gut krystallisirt und daher seitdem als *Terra foliata tartari crystallisabilis* bezeichnet stellte es J. F. Meyer 1767 dar.

§ 64. Natriumsalicylat. — Natrium salicylicum.

Darstellung. Man reibt 84 Teile Mononatriumcarbonat (§ 76) mit 138 Teilen Salicylsäure und 80 Teilen Wasser zusammen und überzeugt sich, dass die Mischung neutral oder sehr schwach sauer ist, worauf man sie bei 60° langsam austrocknet und zuletzt das Salz auf 100° erwärmt.

Zusammensetzung.	$C^6H^4(OH)COO$	137	85.62
	Na	23	14.38
	$C^6H^4(OH)COONa$	160	100.00

Eigenschaften. Das Natriumsalicylat stellt krystallinische Schüppchen dar, welche mit 0.9 Teilen Wasser, sowie mit 6 Weingeist (0.830 spec. Gewicht) neutrale Lösungen geben, die durch Eisenchlorid rotbraun gefärbt werden. Verdünnt man dieselben soweit, dass sie nur noch ungefähr 3/4 pC des Salzes enthalten, so wird durch Eisenchlorid eine schön violette Farbe hervorgerufen, welche noch sehr deutlich eintritt, wenn in 40 000 Teilen der Lösung nur 1 Teil Natriumsalicylat vorhanden ist. Der sehr süsse Geschmack des Salzes verschwindet, wenn man es in 200 Teilen Wasser löst.

Die concentrirteren Auflösungen (1 Salz, 19 Wasser) geben mit Salpetersäure einen Niederschlag von Salicylsäure, welche sich auf Zusatz von Äther, Chloroform oder Weingeist wieder auflöst.

Mit Kupfersulfat nimmt die concentrirte Lösung (1 in 19) des Salicylates eine schön grüne Färbung an, welche aber bei Verdünnung der Auflösung sehr bald ausbleibt.

Prüfung. Nachdem man sich überzeugt hat, dass ein Salicylat vorliegt, wird das Salz so geprüft, wie bei Natrium benzoïcum erwähnt ist.

§ 65. Natriumbenzoat. — Natrium benzoïcum.

Darstellung. Man bringt 84 Teile Mononatriumcarbonat (§ 76) mit Hülfe von 70 Teilen Wasser und 122 Teilen Benzoësäure in der Wärme in Lösung, welche man schliesslich genau neutralisirt und zur Krystallisation hinstellt. Das in der Kälte ausgeschiedene und noch ferner durch Eindampfen der Mutterlauge zu gewinnende Salz trocknet man zuletzt bei 100°.

Zusammensetzung.	C^6H^5COO	121	84.03
	Na	23	15.97
	C^6H^5COONa	144	100.00

Bei langsamer Abkühlung einer in der Wärme gesättigten Lösung des Natriumbenzoates krystallisirt es mit 1 Mol. Wasser (=11.11 pC).

Eigenschaften. Das wasserfreie Salz ist ein geruchloses, amorphes Pulver von kratzend süssem, einigermassen aromatischem Geschmacke, welches sich bei 15° in $1^1/_2$ Teilen Wasser zu einer gewöhnlich schwach sauer reagirenden Flüssigkeit auflöst. Auf Zusatz von Salpetersäure oder Salzsäure scheidet sich in derselben Benzoësäure aus, welche durch Äther aufgelöst werden kann. Eisenchlorid fällt aus der Auflösung des Salzes rötliches Eisenbenzoat als amorphen Niederschlag.

Prüfung. Auf Platindraht in die nicht leuchtende Gasflamme eingeführt, erzeugt das Salz die gelbe Färbung der Natriumverbindungen. In 19 Teilen warmer Schwefelsäure von 1.84 sp. Gew. löst sich dasselbe ohne Aufbrausen und höchstens mit einer sehr unbedeutenden hellbräunlichen Färbung klar auf, ohne einen Geruch zu verbreiten; in der Kälte erstarrt die Mischung zu einer weissen, strahligen Krystallmasse.

Die concentrirte Auflösung (1 in 10 Wasser) versetze man mit Salpetersäure (1.18 spec. Gewicht), filtrire und prüfe das Filtrat auf Schwefelsäure und auf Chlor.

§ 66. Kochsalz. — Natrium chloratum.

Vorkommen. Hauptsächlich in Meereswasser und in Salzseen der Binnenländer, welche durch geologische Vorgänge vom Ocean abgeschnitten worden sind. Durch Austrocknung derartiger Becken sind die meisten Ablagerungen des *Steinsalzes* entstanden.

Im offenen Meere zeigt das Wasser durchschnittlich ein von 1.026 bis 1.0296 bei 17° schwankendes specifisches Gewicht und hinterlässt beim Eindampfen und Trocknen 3 bis 4.3 pC festen Rückstand, welcher im wesentlichen überall dieselbe Mischung darbietet, d. h. $^3/_4$ bis $^9/_{10}$ seines Gewichtes an Chlornatrium enthält, so dass letzteres auf 2.4 bis 2.8 pC des Meereswassers geschätzt werden mag. In der heissen Zone ist dieses reicher an Salz und noch mehr steigt der Gehalt in abgeschlossenen, gegenwärtigen oder früheren Meeresbecken, wie

z. B. in den Bitterseen am Suez-Canal, im Caspi-Meer und Toten Meer, deren Wasser wechselnde, oft bis über 6 pC steigende Mengen Chlornatrium enthält. Andere Meeresteile, besonders in hohen Breiten, sind geringhaltiger; das Wasser der Ostsee z. B. liefert nur $^1/_3$ bis $1^1/_2$ pC Kochsalz, während die Nordsee schon dem Durchschnittsgehalte entspricht. Eine und dieselbe Meeresgegend kann überdies periodische Schwankungen darbieten.

Folgende Procentzahlen mögen die Mischung des Abdampfungsrückstandes veranschaulichen, welchen das Wasser der Oceane durchschnittlich liefert:

Chlornatrium	75	Calciumsulfat	5
Chlormagnesium	9	Chlorkalium	4
Magnesiumsulfat	6	Bromnatrium	1

Jodnatrium (oder jodsaures Natrium?) und zahlreiche andere Salze finden sich in sehr viel kleinern Mengen vor; schon zur qualitativen Nachweisung derselben muss die Asche der Meerespflanzen herbeigezogen werden.

Sehr grosse Unterschiede bietet auch die Zusammensetzung des Steinsalzes und anderer Salzlager dar. In den untersten Schichten der Stassfurter Werke enthalten grosse Salzmassen nur 1 bis 5 pC Anhydrit SO^4Ca und Carnallit $KMgCl^3 + 6OH^2$ und stellenweise finden sich Blöcke reinen Kochsalzes. In den obern Schichten mischen sich mehr und mehr Abraumsalze (§ 110) bei.

Gewinnung. I. Durch *freiwillige Verdunstung des Meereswassers* werden in Portugal, sowie an den westlichen und südlichen Küsten Frankreichs concentrirte Salzlösungen erhalten, welche zunächst ihren Gypsgehalt fallen lassen und bei weiterem Stehen in dünner Schicht nahezu reines Kochsalz liefern. In den Mutterlaugen häufen sich Chlormagnesium, Natriumsulfat, Kaliumsalze, Bromide an.

Die Anlagen zur Verdunstung des Meereswassers sind an solchen Küsten sehr einfach, wo man zur Flutzeit ein günstig gelegenes Becken füllen kann, welches hoch genug liegt, um das Wasser in andere flachere Mulden abzugeben,

in denen es sich rasch concentrirt. Am Mittelmeere muss in Ermangelung der Flut das Wasser durch Pumpen gehoben werden. Das rohe Salz lässt man an der Luft liegen, um dem Chlormagnesium Zeit zu geben, sich aufzulösen; es sickert namentlich da leicht in den Boden, wo man Sorge trägt, auf demselben einen rasenartigen Pflanzenwuchs zu unterhalten, welcher auch erlaubt, das Salz schliesslich sehr rein vom Boden wegzuschaffen. Die letzten Reste des Chlormagnesiums werden nötigenfalls durch Kalk gefällt und die davon abgezogene Salzlösung in einzelnen Gegenden durch Einkochen zur Krystallisation befördert.

II. Im Norden *krystallisirt fast reines Eis aus dem Meereswasser*, so dass man durch wiederholte Benutzung niedriger Temperaturen ebenfalls eine Concentration erreichen und durch Einkochen solcher Laugen das Salz gewinnen kann. Doch scheint dieses Verfahren nicht in grossem Umfange üblich zu sein.

III. Beinahe reines *Steinsalz* kommt in sehr vielen Gegenden vor, seltener offen zu Tage tretend, wie z. B. in dem 100 m hohen Salzberge zu Cardona, nordwestlich von Barcelona, in Spanien; meist muss es bergmännisch durch Schächte und Stollen gefördert werden. Das Steinsalz ist in der Industrie als fast ausschliessliches Rohmaterial für die Gewinnung des Chlors und zur Darstellung der Natriumsalze (vergl. Soda) von grösster Bedeutung; für die meisten Verwendungen in der Pharmacie und im Haushalte ist das weniger harte, rascher lösliche, durch Eindampfen erhaltene Salz (Kochsalz) angenehmer.

Geeignete Salzauflösungen, *Solen*, entstehen gelegentlich in der Natur und werden häufiger künstlich hergestellt, indem man den Salzlagern Wasser zuführt. Bei Solen mit mindestens 16 pC Chlornatrium lohnt sich das Eindampfen ohne weiteres; salzärmere müssen zuvor concentrirt werden, was in der bei der Verarbeitung des Meereswassers erwähnten Art oder durch Gradiren geschieht. Letzteres besteht in möglichst feiner, regenartiger Verteilung der Sole, welche man in die Höhe schafft

und über oder durch Dornwände oder Leinwanddächer rieseln lässt, wobei der Luftzug im Sommer so viel Wasser wegführen kann, dass nicht nur der Gehalt der Sole 25 pC erreicht, sondern dieselbe auch einen Teil der Calciumsalze, besonders Gyps, den sogenannten Dornstein, fallen lässt. Noch grössere Mengen der verunreinigenden Salze scheiden sich beim Einkochen als Schaum und „Pfannenstein" ab, worauf sich bei weiterem Eindampfen in gehämmerten, genieteten Eisenblechpfannen Kochsalzkrusten bilden, welche man herausnimmt und in Körben abtropfen lässt. Das zum Küchengebrauche bestimmte Salz wird hernach vermittelst Schleudermaschinen oder in erwärmten Räumen getrocknet und schliesslich gemahlen.

Zusammensetzung.			
	Na	23.0	39.3
	Cl	35.5	60.7
	NaCl	58.5	100.0

Eigenschaften. Das Steinsalz ist farblos oder zeigt durch Verunreinigungen bedingte Färbungen. Es ist leicht nach den Würfelflächen spaltbar und kann nach kurzen heftigen Schlägen, welche man darauf führt, den Dodecaëderflächen entsprechende Risse darbieten. Glühend oder geschmolzen in kalten Weingeist geworfen, zerfällt es in glänzende Würfelchen. In Betreff der Härte steht das Steinsalz gleich dem Gyps zwischen Talk und Kalkspat. Sp. Gew. = 2.137 bei 15°.

Aus den wässerigen Lösungen krystallisirt das Chlornatrium in Würfeln, welche sich von der Oberfläche nach dem Grunde des Gefässes stufenförmig zu nach unten gerichteten hohlen Pyramiden ordnen. Die Gegenwart verschiedenartigster Substanzen, z. B. Harnstoff, Borsäure, Ätznatron, Kaliumoxalat, in Kochsalzlösung veranlasst das Chlornatrium, vom Würfel abweichende Formen des regulären Krystallsystems anzunehmen.

Besonders klein krystallisirtes Salz verknistert und zerspringt heftig beim Erhitzen, schmilzt bei 776° über der einfachen Gaslampe und verflüchtigt sich aus offener Platinschale zusehends, weit leichter als Chlorkalium, doch schwieriger

als Borax und Natriumsulfat. Chlornatrium findet sich daher auch als vulcanisches Sublimationsproduct. Geschmolzenes Chlornatrium aufs neue geglüht, verknistert nicht wieder; der Grund des Knisterns liegt in oft sehr geringen Mengen Wasser, welches selbst von anscheinend trockenem Salze zurückgehalten werden kann.

In Wasserdampf bis zum Beginne der Verflüchtigung erhitztes Chlornatrium verliert Chlor und wird alkalisch; dasselbe ist auch der Fall, wenn man Bleioxyd mit Kochsalzlösung digerirt. Eine am Platindraht erhitzte Kochsalzperle ist stark alkalisch.

Aus feuchter Luft zieht das Kochsalz Wasser an und zerfliesst, wenn es Chlormagnesium enthält. Rührt man Kochsalz in gleichviel Wasser, so fällt die Temperatur um ungefähr 3 bis 8 Grade; mischt man das Salz mit Schnee, so sinkt die Temperatur leicht um 20°.

Das Kochsalz wird aufgelöst bei 0° von 2.81 Teilen Wasser; bei 10° von 2.80, bei 20° von 2.79, bei 30° von 2.77, bei 100° von 2.6. Zwischen — 5° und — 10°, wo 1 Teil Salz zur Auflösung ungefähr 2.9 Teile Wasser bedarf, bilden sich leicht monokline Krystalle $NaCl + 2OH^2$, welche bei der geringsten Temperaturerhöhung in Würfel zerfallen. Beseitigt man die Krystalle und setzt die Auflösung noch stärkerer Kälte aus, so erstarrt sie zu Krystallen von der Formel $NaCl + 10OH^2$. Gesättigte Kochsalzlösung zieht in offenen Schalen aus feuchter Luft Wasser an, gibt aber an trockene Luft Wasser ab, ohne sofort Salz auskrystallisiren zu lassen, so dass eine übersättigte Lösung entsteht. Das specifische Gewicht gesättigter Kochsalzlösung beträgt bei 15° ein wenig mehr als 1.20.

Durch Alcohol werden aus wässeriger Kochsalzlösung Würfelchen gefällt; das Salz löst sich wenig in Weingeist (0.830 sp. Gew.) und erfordert z. B. bei dessen Siedetemperatur ungefähr 100 Teile davon.

Prüfung. Das zum Küchengebrauche dargestellte, auch für pharmaceutische Zwecke brauchbare Salz kann höchstens

durch Spuren der Sulfate des Natriums, Calciums und Magnesiums, durch Chlormagnesium, Eisenoxyd oder Eisenchlorid verunreinigt sein. Bei der Darstellung der medicinischen Seife (§ 225) ist ein Gehalt an Salzen des Calciums und Magnesiums oder gar der Schwermetalle wegen des Aussalzens unzweckmässig. Die Kochsalzlösung kann durch Erwärmen mit Soda davon befreit und hierauf mit Salzsäure neutralisirt werden.

Die Abwesenheit des Kaliums, Broms, Jods und der Salpetersäure ist in dem zum innerlichen Gebrauche bestimmten Kochsalze nachzuweisen. Für derartige Anwendung empfiehlt sich das reine Steinsalz. Sehr geringe Mengen Jodnatrium und Bromnatrium können durch warmen Weingeist in Lösung gebracht werden, womit man das feingepulverte Kochsalz wiederholt schüttelt.

Geschichte. (Vergl. Geschichte des Natrons.) Die Unentbehrlichkeit des Kochsalzes als Genussmittel, in welcher Eigenschaft es nicht einmal durch Chlorkalium ersetzt werden kann, ist schon in sehr früher Zeit erkannt worden und hat im höchsten Altertum zu ausgedehntem Völkerverkehr den Anstoss gegeben. Die Namen des Salzes in den europäischen Sprachen stammen daher vom gleichen Laute ab. In deutschen Landen waren die Salzwerke des Salzkammergutes und diejenigen von Halle vermutlich die ersten; in Nauheim in der Wetterau bestanden 1579 bereits Gradirwerke und noch früher scheinen dergleichen in Italien angelegt worden zu sein. Die Salzwerke von Wieliczka und Bochnia, östlich von Krakau, sind mindestens seit dem XII. Jahrhundert im Betriebe, Cardona schon seit der Römerzeit.

Seit der Erfindung des Sodaprocesses durch LEBLANC (§ 78) nimmt das Chlornatrium im chemischen Grossbetriebe eine ausserordentlich wichtige Stellung ein, da eine ganze Gruppe chemischer Industriezweige in jener Verarbeitung des Chlornatriums ihren Mittelpunct findet. Als Material zur Gewinnung der verschiedenen Natriumverbindungen kommen neben

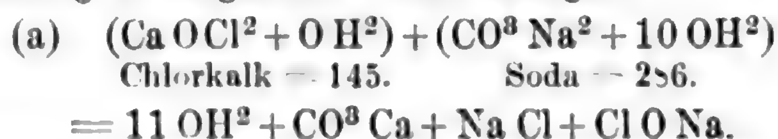
dem Chlorid andere Natriumsalze, wie das Nitrat und der Kryolith, nur wenig in Betracht.

Durch die Aufschliessung der ungeheuren norddeutschen Salzlager in der Gegend von Magdeburg und Stassfurt (§ 110) hat die wirtschaftliche Bedeutung des Kochsalzes eine erneute, ungeahnte Steigerung erfahren.

§ 67. Natriumhypochlorit. Chlornatron. — Liquor natrii hypochlorosi.

Darstellung. Die unterchlorige Säure ClOH ist nicht haltbar und verbindet sich nur mit Kalium, Natrium, Magnesium, Zink und Kupfer zu ebenfalls wenig beständigen Salzen, welche nicht in reinem Zustande darstellbar sind. Die aus dem Chlorkalke (§ 104) hervorgehende unterchlorige Säure lässt sich an Natrium übertragen, wenn Chlorkalkauflösung mit Soda versetzt wird. Das als *Chlornatron* bezeichnete Filtrat enthält ausser dem Hypochlorit ClONa freies Alcali und Chlornatrium.

Unter der Voraussetzung, dass die nachstehende Formel die Zusammensetzung des Chlorkalks richtig ausdrücke, kann die Zersetzung in folgender Weise erfolgen:



$$(a) \quad \underset{\text{Chlorkalk} = 145.}{(CaOCl^2 + OH^2)} + \underset{\text{Soda} = 286.}{(CO^3Na^2 + 10\,OH^2)}$$
$$= 11\,OH^2 + CO^3Ca + NaCl + ClONa.$$

Hiernach ist nahezu die doppelte Menge Soda mit Chlorkalk zusammenzubringen. Bei der geringen Beständigkeit des letzteren lässt sich jedoch eine Formel für denselben nicht unbedingt festhalten und die Soda muss jedenfalls so bemessen werden, dass sie zur Zersetzung des Chlorkalks hinreicht. Wie dieser reagirt auch die Chlornatronflüssigkeit immer alcalisch; versucht man, sie durch Säuren zu neutralisiren, so wird unterchlorige Säure in Freiheit gesetzt. Natriumhypochlorit lässt sich daher ebensowenig rein darstellen durch Einleiten von Chlor in Sodalösung; mit der Entwickelung von Kohlensäure tritt auch schon Zersetzung der unterchlorigen Säure ein.

Durch Einwirkung von Chlor auf ätzende Alcalien entsteht wohl anfangs Hypochlorit, welches aber alsbald in Chlorat und Chlorid zerfällt (§ 87): $3\,ClONa = 2\,NaCl + ClO^3Na$.

In einer zu practischen Zwecken brauchbaren Form erhält man das Natriumhypochlorit, wenn 40 Teile guter Chlorkalk mit 200 Teilen kaltem Wasser zerrieben, zu 50 Teilen krystallisirter Soda in 100 Wasser gemischt und einiger Ruhe überlassen werden, worauf man die Flüssigkeit abzieht; sie wird nicht viel über 200 Teile betragen, sofern man nicht nachwäscht, wodurch eine Verdünnung eintreten würde. Ersetzt man die Soda durch 40 Teile Mononatriumcarbonat (Natriumbicarbonat), so setzt sich das Calciumcarbonat viel dichter ab.

Nach Gleichung (a) S. 242 geht nur die Hälfte des wirksamen Chlors aus dem Chlorkalk in Form von Hypochlorit in Lösung, aber 1 Mol. des letzteren wirkt ebenso stark oxydirend wie 2 At. Chlor, wie aus der Vergleichung nachstehender Formeln mit den unter Chlorkalk bei (e) angeführten hervorgeht:

$$2\,SO^4Fe + SO^4H^2 + ClONa = OH^2 + NaCl + (SO^4)^3Fe^2$$

Wenn der Chlorkalk 20 pC wirksames Chlor enthielt, so kann mit Rücksicht auf den Wassergehalt desselben und der Soda angenommen werden, dass die oxydirende Wirkung von 8 Teilen Chlor, welche 40 Teilen jenes Chlorkalkes entspricht, an ungefähr 330 Teilen Flüssigkeit übergeht. 100 Teile derselben leisten daher gleichviel wie 2.4 Teile wirksames Chlor, da angenommen werden darf, dass der Chlorkalk ziemlich vollständig und gleichmässig zerlegt und kein Chlorat entstanden ist; man kann also in der Praxis sagen, das Chlornatron „enthalte“ 2.4 pC wirksames Chlor.

Nach der bei Chlorkalk unter (e) gegebenen Gleichung vermögen 2.4 g Chlor 18.8 g Eisenvitriol zu oxydiren; diese Wirkung müssen also 100 g. der nach obigen Zahlen dargestellten Chlornatronflüssigkeit besitzen.

Das nach den hier angeführten Verhältnissen bereitete Chlornatron zeigt bei Betrachtung dickerer Schichten eine sehr schwache gelbliche Färbung, schmeckt herbe schrumpfend und alcalisch, riecht eigentümlich, zwar nicht sehr stark, aber lange haftend, und entwickelt im Sonnenlicht Sauerstoffblasen. Auch in der Dunkelheit hält es sich nicht lange. Beim Abdampfen zerfällt es unter Sauerstoffabgabe in Chlorid, Chlorit und Chlorat: $6\,ClONa = 4\,NaCl + ClO^2Na + ClO^3Na + O$.

Doch ist zu vollständiger Zersetzung anhaltendes Kochen erforderlich.

Chlornatronlösung kann man auch durch Einleiten von Chlor in Sodalösung erhalten:

$$2\,Cl + CO^3Na^2 = CO^2 + NaCl + ClONa.$$

Das Kohlendioxyd verbindet sich mit der ferner vorhandenen Soda zu Mononatriumcarbonat:

$$CO^2 + OH^2 + CO^3Na^2 = 2\,CO^3HNa$$

und durch einen Überschuss von Chlor wird unterchlorige Säure sowohl aus dem Hypochlorit abgeschieden, als auch aus dem Mononatriumcarbonat gebildet:

$$2\,Cl + ClONa + OH^2 = NaCl + 2\,ClOH$$

$$2\,Cl + CO^3HNa = NaCl + CO^2 + ClOH$$

Endlich bildet sich auch Natriumchlorat (chlorsaures Natrium): $NaCl + 6\,ClOH = 3\,OH^2 + 6\,Cl + ClO^3Na$. In siedende Sodalösung eingeleitetes Chlor kann schliesslich nur Chlorat liefern: $4\,Cl + CO^3Na^2 + OH^2 = CO^2 + 2\,NaCl + 2\,ClOH$ und

$$6\,ClOH + NaCl = 3\,OH^2 + 6\,Cl + ClO^3Na.$$

Das Chlornatron zeigt im allgemeinen, wenn auch etwas abgeschwächt, die oxydirenden und bleichenden Wirkungen des Chlors, mit Unterschieden, welche namentlich durch die stets alcalische Beschaffenheit des ersteren bedingt sind. Thioschwefelsäuresalze werden z. B. durch Chlornatron in verdünnten Lösungen in der Kälte ohne erhebliche Abscheidung von Schwefel oxydirt (vergl. § 71, S. 259).

Aus den Salzlösungen des Bleis, Cobalts, Mangans und Nickels werden durch Chlornatron die höheren, nicht basischen Oxydationsstufen der betreffenden Metalle als braune oder schwarze Niederschläge gefällt, aus Sublimatlösung braune und rote Oxychloride. In einer warmen Auflösung von weinsaurem Wismut in Natronlauge entsteht sehr langsam in der Kälte, rasch in der Wärme ein schön gelber Niederschlag (BiO^2?), welcher bei Überschuss von Chlornatron und weiterem Erhitzen in braune Wismutsäure BiO^3H übergeht.

Ammoniak und Chlornatron zersetzen sich gegenseitig unter Entwickelung von Stickstoff.

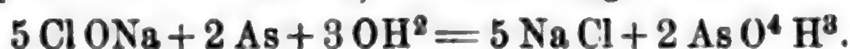
Durch Säuren wird die Wirkung des Chlornatrons erhöht, indem die in Freiheit gesetzte unterchlorige Säure zerfällt:

$$2\,ClOH = 2\,HCl + 2\,O.$$

Sie liefert hierbei doppelt soviel Sauerstoff wie 2 At. Chlor bei der Zersetzung des Wassers: $2\,Cl + OH^2 = 2\,HCl + O$.

Jod wird in Chlornatron zu Jodsäure oxydirt; die farblose Lösung bleibt jedoch alcalisch.

Übergiesst man Arsen in Stücken, fein gepulvert oder in dünner Schicht mit Chlornatron, so wird es unter Erhitzung zu Arsensäure oxydirt; die Flüssigkeit enthält, selbst nach dem Eindampfen mit viel Arsen, nicht arsenige Säure:



$$5\,ClONa + 2\,As + 3\,OH^2 = 5\,NaCl + 2\,AsO^4H^3.$$

Beim Schütteln von Chlornatron mit Arsen zeigt das Filtrat sofort saure Reaction; lässt man Silbernitrat an seine Oberfläche fliessen, so wird es durch Silberarsenat rot; bei leichtem Umschwenken verschwindet dieses, indem sich Chlorsilber niederschlägt. Nachdem das Chlor grösstenteils durch nicht überschüssiges Silber ausgefällt ist, ruft weiterer Zusatz des letzteren in dem zuvor genau zu neutralisirenden Filtrate einen reichlichen Niederschlag von Silberarsenat hervor.

Wird fein gepulvertes Antimon in derselben Weise behandelt, so ist keine Erhitzung wahrzunehmen, das Chlornatron büsst selbst nach sehr anhaltendem Zusammenschütteln mit dem Pulver seine alkalische Reaction nicht ein und nimmt nur

Spuren von Antimon auf. Chlornatronlösung eignet sich daher vorzüglich zur Unterscheidung von Arsen und Antimon (§ 48, S. 180).

Prüfung. Die obige Wertbestimmung des Chlornatrons vermittelst Eisenvitriol kann durch die Massanalyse verschärft werden. Letztere gibt, wie bei Chlor und Chlorkalk angedeutet, die elegantesten und bequemsten Methoden zur Messung des Chlors an die Hand.

Die Chlornatronlösung darf durch Zusatz von Natriumcarbonat nicht getrübt werden, wie es bei Calciumgehalt der Fall wäre. Mit dem doppelten Volum Weingeist von 0.830 spec. Gewicht darf sie sich nur leicht trüben; ansehnlicher Überschuss von Natriumcarbonat veranlasst eine starke Fällung. Auch würde die Chlornatronlösung in diesem Falle beim Schütteln mit Arsen nicht sauer werden.

Geschichte. Nachdem Berthollet 1788 wahrgenommen, dass das Chlor in wässerigen Alkalien seine Bleichkraft behalte, wurden derartige Lösungen seit 1789 durch Percy bei den französischen Heeren, besonders 1793 bei der Armée du Rhin gegen Spitalfäulnis angewendet. Man bereitete sie zuerst in Javelle, in der Vorstadt Vaugirard am linken Seine-Ufer unterhalb Paris, indem man damals nicht Soda (siehe die Geschichte dieser), sondern Pottaschelösung mit Chlor behandelte, daher die Bezeichnung *Eau de Javelle* für das Kaliumhypochlorit (Chlorkali). Labarraque führte 1822, zunächst bei der Verarbeitung von Därmen (boyauderie), Soda statt der Pottasche in die Hypochlorit-Fabrication und zahlreiche andere Verwendungen der „*Eau de Labarraque*“ (nach dem französischen Codex von 1884 bereitet aus 1 Teil Chlorkalk, 2 Teilen Soda und 45 Teilen Wasser) ein. Diese wurde allmählich ihrerseits wieder grossenteils durch den billigern Chlorkalk ersetzt. Payen empfahl 1826, Chlornatron auf dem jetzt üblichen Wege darzustellen.

Die Zusammensetzung der unterchlorigen Säure wurde 1834 durch Balard ermittelt.

§ 68. Natriumbromid. Bromnatrium. — Natrium bromatum.

Vorkommen. Im Meereswasser ist das Brom (vergl. S. 7), namentlich an Natrium gebunden, entweder in Form von Bromat (bromsaurem Natrium) oder Bromid vorhanden.

Darstellung. Man sättigt Bromwasserstoffsäure (§ 88 und S. 157) mit Mononatriumcarbonat:

$$HBr + CO^3HNa = OH^2 + CO^2 + NaBr$$

und dampft ein. Auch lässt sich das Natriumbromid nach einer der in § 91 zur Darstellung des Kaliumjodids erläuterten Methoden gewinnen. — Natrium und Brom vereinigen sich bei Ausschluss von Wasser nicht.

Zusammensetzung.

Na	23	16.5	b) wasserfrei:		
Br	80	57.6	Na	23	22.3
$2OH^2$	36	25.9	Br	80	77.7
a) $NaBr+2OH^2$	139	100.0	NaBr	103	100.0

Wenn das Salz unter der Temperatur von 30° anschiesst, so bildet es monokline Säulen a., aus wärmeren Lösungen krystallisiren wasserfreie Würfel b.

Eigenschaften. Das Salz a. verflüssigt sich leicht in dem Krystallwasser, nach dessen Verdampfung das entwässerte Bromid bei 708° schmilzt. Das letztere bildet mit 1.29 Teilen Wasser von 0°, 1.13 Teilen von 20° oder 0.870 von 100° Lösungen von milde salzigem Geschmacke, welche Lackmuspapier nicht verändern. 5 Teile Weingeist von 0.830 spec. Gew. genügen ebenfalls zur Auflösung von 1 Teil Natriumbromid. — Die gesättigte wässerige Lösung siedet bei 120°.

Prüfung. Das auf Platindraht in die nicht leuchtende Gasflamme eingeführte Salz färbt gelb; Anwesenheit von Kalium würde sich durch die rote Färbung der Flamme zu erkennen geben, wenn man sie durch Cobaltglas betrachtet.

Die Auflösung des Bromnatriums in 19 Teilen Wasser muss sich rotgelb färben und an Äther Brom abgeben, wenn man vorsichtig Chlorwasser dazu tröpfelt. Dagegen darf

Chloroform keine violette Farbe (S. 11 und 16) annehmen, wenn man es mit der Bromidlösung schüttelt und Eisenchlorid oder Permanganat (1 in 1000 Wasser) zugibt.

Die genaueste Prüfung erreicht man durch quantitative Bestimmung des Broms nach den Regeln der volumetrischen Analyse (§ 89).

Bromsaures Natrium wird durch verdünnte Schwefelsäure (1.110 sp. Gew.) zersetzt:

$$Br O^3 Na + SO^4 H^2 = SO^4 Na H + Br O^3 H.$$

Obwohl für sich sogar concentrirter Schwefelsäure widerstehend, zersetzt sich doch die Bromsäure bei ihrer Abscheidung aus den Bromaten unter dem Einflusse selbst der schwächeren Säuren, sofern Bromide zugegen sind:

$$5 Na Br + Br O^3 H + 5 NO^3 H = 3 OH^2 + 5 NO^3 Na + 6 Br.$$

In gelinder Wärme erfolgt die Ausscheidung des Broms rascher. Im Bromnatrium kann daher die geringste Menge eines Bromates sofort erkannt werden.

§ 69. Natriumjodid, Jodnatrium. — Natrium jodatum.

Vorkommen. Im Meereswasser; vergl. § 3 und § 66.

Darstellung. Nach den bei Jodkalium (§ 91) angegebenen Methoden, indem statt der Kaliumsalze die entsprechenden Natriumverbindungen genommen werden. — Natrium und Jod lassen sich zusammenschmelzen, ohne sich zu vereinigen.

Zusammensetzung.

	Na	23	12.37	b) wasserfrei:		
	J	127	68.28	Na	23	15.33
	$2 OH^2$	36	19.35	J	127	84.67
a)	$Na J + 2 OH^2$	186	100.00	Na J	150	100.00

Bei Temperaturen von 40° und darüber bilden sich wasserfreie Würfel, bei geringerer Wärme aber grosse, monokline Tafeln oder Säulen des Salzes b.

Eigenschaften. Das Jodid a. verflüssigt sich leicht in seinem Krystallwasser; das Salz b. schmilzt bei 628°.

verliert aber dabei Jod. Wasserfreies Jodnatrium gibt mit 0.63 Teilen Wasser von 0°, 0.55 Teilen von 20° oder 0.32 bei 100° neutrale Lösungen von salzigem Geschmacke; auch von Weingeist wird das Jodnatrium reichlich aufgenommen. Die in der Wärme gesättigte wässerige Auflösung, 1 Teil des Salzes in 0.333 Teilen Wasser enthaltend, siedet bei 141°.

Das Salz a. verwittert an trockener Luft, zerfliesst aber, wie auch die wasserfreien Krystalle, an feuchter Atmosphäre. Beide werden durch die Kohlensäure oder mehr wohl durch das Ozon der Luft unter Abscheidung von Jod zersetzt; ihre wässerige Lösung kann ohne Veränderung mit Kohlendioxyd gesättigt werden.

Prüfung. Man versichert sich der Abwesenheit des Kaliums und der Anwesenheit des Natriums, wie S. 247 angegeben, und untersucht das Jodnatrium im übrigen, wie bei Kaliumjodid erläutert ist. Der Jodgehalt wird nach den Regeln der volumetrischen Analyse bestimmt.

§ 70. Natriumsulfat (Glaubersalz). — Natrium sulfuricum.

Vorkommen. Natriumsulfat findet sich im Meereswasser oder entsteht bei der Concentration desselben. Viele Mineralquellen enthalten Glaubersalz neben andern Sulfaten, besonders Magnesiumsulfat (vergl. § 110). So die Quellen von Marienbad, Püllna und Carlsbad in Böhmen, Friedrichshall bei Hildburghausen (0.6 pC wasserfreies Natriumsulfat), Rippoldsau in Baden ($SO^4 Na^2$ ungefähr 0.12 pC), Hunyadi János in Ofen (0.85 pC). 1 Liter Carlsbader Sprudelwasser gibt bei vorsichtigstem Abdampfen 5.5 g Rückstand, welcher in 10 000 Teilen besteht aus:

Natriumsulfat . . .	4203	Lithiumcarbonat . . .	39
Natriumbicarbonat .	3595	Natriumfluorid	9
Natriumchlorid . .	1816	Natriumborat	7
Kaliumsulfat . . .	325	Kieselsäure und Eisenoxyd	4

Wasserfreies Natriumsulfat findet sich krystallisirt bisweilen massenhaft in der Natur, z. B. als *Thenardit* unweit Madrid,

in der Pampa von Tarapacá (vergl. Natriumnitrat), in Nevada und in Californien.

Der ebenfalls in der Natur vorkommende *Glauberit* oder *Brongniartin*, $SO^4Ca + SO^4Na^2$, begleitet häufig den Thenardit und gibt mit Wasser Glaubersalz. Bedeutende Ablagerungen von Glauberit und von *Astrakanit* $SO^4Mg, SO^4Na^2 + 4\,OH^2$ sind bei Wester-Egeln, im Mittelpuncte der Stassfurter oder Magdeburg-Halberstadter Salzmulde, getroffen worden.

Hier und da bilden sich auch an Felsen und Mauern Efflorescenzen von Natriumsulfat.

Darstellung. Die grössten Mengen Natriumsulfat oder Glaubersalz kommen von den Werken in und um Stassfurt in den Handel. Wenn dort die Abraumsalze (vergl. Magnesiumsulfat § 110) aufgelöst werden, so bleibt ein hauptsächlich aus Chlornatrium und Kieserit SO^4MgOH^2 bestehendes Gemenge zurück. Durch jahrelanges Liegen unter freiem Himmel wird letzterer nach und nach wasserreicher und leichter löslich, so dass alsdann durch Auslaugen mit warmem Wasser eine Lauge entsteht, welche bei 1.16 bis 1.26 spec. Gewicht in einer Temperatur von $+5^0$ Glaubersalz auskrystallisiren lässt:

$$2\,NaCl + SO^4Mg + 10\,OH^2 = MgCl^2 + SO^4Na^2\,10\,OH^2.$$

Bei höherer Temperatur scheiden sich aus derselben Salzlauge andere Sulfate ab, während in angegebener Weise Natriumsulfat anschiesst, welches nur ungefähr 5 pC fremde Salze enthält. Dieses rohe, im Winter dargestellte Glaubersalz kann in jeder Jahreszeit umkrystallisirt werden, indem man es im dreifachen Gewichte der ursprünglichen Salzlauge, meist unter Zusatz von 1 Teil Wasser, in eisernen Pfannen auflöst. Die auf 30^0 abgekühlte Flüssigkeit lässt man in hölzernen, am besten mit Blei ausgeschlagenen Kästen krystallisiren, indem man mit Bleiklümpchen beschwerte Stricke hineinhängt, an welchen die Krystallisation ebenso gut erfolgt, wie an der Wandung. Das abgetropfte und mit Wasser abgespritzte Salz trocknet man in Kammern, welche auf 25^0 bis 30^0 gehalten werden und stellt durch Auslesen der verschiedenen Krystallisationen, je nach der Grösse der Krystalle, mehrere Sorten

her. Erfolgte die Krystallbildung nicht langsam und ungestört, so entstehen Nadeln, statt grosser Krystalle vom Aussehen der Soda.

In der Glasfabrication und andern Industriezweigen bedarf man entwässertes Glaubersalz. In Stassfurt gewinnt man dieses, indem man in eine concentrirte heisse Auflösung von 4 Teilen Salz (= 1.77 Teilen SO^4Na^2) 1 Teil Kochsalz einträgt. Dieses bemächtigt sich des Wassers, um sich aufzulösen, und führt dadurch die Abscheidung des grössten Teiles des Natriumsulfates in wasserfreiem Zustande herbei. Andere Fabriken entwässern das Glaubersalz durch Erhitzung in eisernen Schalen; für die Glasindustrie muss es eisenfrei sein.

Stassfurt ist leicht imstande, jährlich 35 Millionen kg krystallisirtes Salz zu liefern, überhaupt wohl jeden Bedarf an Natriumsulfat zu decken.

Ferner wird auch bei der Darstellung der Salzsäure (§ 36 und § 78) Glaubersalz gewonnen.

Zusammensetzung.

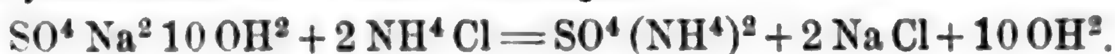
S	32	142	44.1
4 O	64		
2 Na	46		
$10\,OH^2$		180	55.9
$SO^4Na^2 + 10\,OH^2$		322	100.0

Eigenschaften. Das Glaubersalz bildet grosse Krystalle des monoklinen Systems von 1.481 spec. Gewicht bei 17°; in der pharmaceutischen Praxis wird das klein krystallisirte Salz vorgezogen. An trockener Luft verliert das Glaubersalz alles Wasser und nimmt es in feuchter Atmosphäre wieder auf. Werden 20 Teile desselben in 100 Teile Wasser von 12.5° eingetragen, so sinkt die Temperatur auf 5.7°. Zur Auflösung bedarf es 8 Teile Wasser bei 0°, 2.8 bei 15°, 1.92 bei 30°, 0.24 bei 33°. Die Auflösungen schmecken salzig und bitter und verändern Lackmuspapier nicht.

Von 34° ab verflüssigt sich das Glaubersalz im Krystallwasser, aber alsbald beginnt die Ausscheidung des Salzes $SO^4Na^2OH^2$, so dass nicht Lösungen dargestellt werden können, welche reicher an wasserfreiem Salze wären, als das

krystallisirte Glaubersalz selbst. Wird dieses bei 33° verflüssigt, so kommen auf 100 Teile Wasser 78.9 Teile wasserfreies Sulfat; bringt man bei derselben Temperatur Glaubersalz mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Wasser zusammen, so vermag dieses doch nicht mehr als 55 pC $SO^4 Na^2$ aufzunehmen. Wenn man das Salz $SO^4 Na^2 + 10 OH^2$, welchem ausschliesslich der Name Glaubersalz zukommt, schmilzt und die Lösung (a) von dem ausgeschiedenen Salze $SO^4 Na^2 OH^2$ vorsichtig abgiesst, so enthält sie immer noch mehr davon aufgelöst, als eine Auflösung (b), welche man bei derselben Temperatur durch Schütteln von Salz und Wasser darstellt: (b) ist eine gesättigte Lösung, (a) eine *übersättigte*. Wenn ein Glaubersalzkrystall in letztere gebracht wird, so schiesst soviel Salz an, dass die nunmehr abgegossene Auflösung die gewöhnliche Sättigung wie (b) darbietet. Wird aber die übersättigte Auflösung in völliger Ruhe gelassen, so kann sie sehr lange stehen, ohne den Überschuss des Salzes auskrystallisiren zu lassen. Bei Abkühlung auf 5° bilden sich oft Krystalle von der Zusammensetzung $SO^4 Na^2 + 7 OH^2$, welche auch durch Alcohol aus der Auflösung des Salzes mit $10 OH^2$ als Krystallpulver gefällt werden. Wirft man einen Krystall des Salzes mit $7 OH^2$ in die übersättigte Auflösung (a), so wird dadurch keine Krystallisation herbeigeführt. Viele andere wasserhaltige Salze mehr bieten die Erscheinungen der Übersättigung dar, beim Glaubersalze sind sie ganz vorzugsweise eingehend untersucht worden.

Mischt man Glaubersalz (322) mit Salmiak (107), so wird die Masse feucht, weil sich Salze bilden, die kein Krystallwasser zu binden vermögen:



$$SO^4 Na^2 10 OH^2 + 2 NH^4 Cl = SO^4 (NH^4)^2 + 2 Na Cl + 10 OH^2.$$

Wenn man bei 26° Glaubersalz und Chlornatrium im Verhältnisse der Moleculargewichte, z. B. 32 g und 5.8 g, zusammenreibt, so kann man nach 4 Stunden (siehe oben, Seite 251) die Kochsalzlösung von dem wasserfreien Natriumsulfat abgiessen.

Prüfung. Eine Verfälschung könnte nur etwa durch Chlornatrium und Magnesiumsulfat stattfinden, da andere Salze höher im Preise stehen als das Glaubersalz. Der Verwitterung überlassen und dann geglüht, muss dasselbe wenigstens sehr annähernd die aus der Formel zu berechnende Menge Rückstand liefern; es soll sich auch eisenfrei erweisen.

Entwässertes Natriumsulfat. Wie das oben erwähnte Verhalten zu Salmiak zeigt, kann es oft erwünscht sein, in der Receptur ein wasserarmes Natriumsulfat statt des Glaubersalzes anzuwenden. Man verschafft sich dieses, indem man das letztere an trockener Luft bei 25 ° verwittern lässt und hierauf bei 50 ° trocknet, bis sein Gewicht auf die Hälfte herabgegangen ist. Dem Rückstande kommt alsdann folgende Zusammensetzung zu:

$SO^4 Na^2$	142	88.75
OH^2	18	11.25
	160	100.00

Die Glasfabrication dagegen bedarf eines vollständig entwässerten Sulfates. Dieses wird nämlich durch die Kieselsäure leicht zersetzt, was bei Chlornatrium nur unter Mitwirkung von Wasserdampf geschieht.

Das natürlich, z. B. als *Thenardit* in Aranjuez vorkommende, wie das durch Verflüssigung des Glaubersalzes bei Temperaturen über 40 ° zu erhaltende, wasserfreie Sulfat bildet rhombische Octaëder von 2.6 spec. Gewicht. In der Rotglut, bei 865 °, wird es dünnflüssig und verdampft schliesslich bei der Temperatur des schmelzenden Eisens, also bei sehr viel höherer Temperatur, als andere Natriumsalze, z. B. das Carbonat und das Kochsalz. Entwässertes Natriumsulfat nimmt aus der Atmosphäre langsam Wasser auf; es liefert mit Wasser unter Erwärmung, je nach Umständen, bald Krystalle mit $7 OH^2$, bald solche mit $10 OH^2$.

Entwässertes Natriumsulfat, welches man gepulvert in geschlossenem Gefässe auf 100 ° erhitzt und wieder abkühlen lässt, kann man allmählich in kleinen Portionen in Wasser von 10 bis 15 ° in solcher Menge auflösen, dass nun in der Flüssigkeit fünfmal mehr $SO^4 Na^2 + 10 OH^2$ anzunehmen ist,

als eigentlich der betreffenden Temperatur entspricht. Eine solche übersättigte Lösung kann weit unter 0° abgekühlt werden, ohne zu erstarren, dieses erfolgt, wenn ein Krystall von Glaubersalz oder $SO^4Na^2OH^2$ hineingeworfen wird, doch ist letzteres Salz oft unwirksam, wenn es zuvor über 53° erwärmt worden war.

Aus der Lösung des Natriumsulfates in heisser Schwefelsäure krystallisirt bei 50° das Monosulfat, primäre oder saure Salz SO^4HNa, in der Kälte verbunden mit OH^2. Durch Wasser wird es leichter, als das entsprechende Kaliumsalz zerlegt: $3\,SO^4HNa = SO^4H^2 + (SO^4)^2HNa^3$.

Bei Erhitzung über den Schmelzpunct zerfällt das Monosulfat:

$$2\,SO^4HNa = OH^2 + \underset{\text{Dinatrium-pyrosulfat.}}{S^2O^7Na^2}$$

$$\text{und } 2\,SO^4HNa = SO^4H^2 + \underset{\text{Dinatriumsulfat.}}{SO^4Na^2}$$

Aus der Lösung von Natriumsulfat in 7 Teilen Schwefelsäure lässt sich endlich noch das primäre Disulfat $(SO^4)^2H^3Na$ erhalten.

Geschichte. In den nördlichen und centralen Provinzen Chinas natürlich vorkommendes Glaubersalz war dort schon im VIII. Jahrhundert bekannt. Glauber erhielt es durch Zersetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure und schrieb 1658 darüber als von „einem der Welt noch ganz unbekannten wunderlichen Salze", das er zu innerlicher und äusserlicher Anwendung eifrigst empfahl. Glauber glühte dasselbe mit Kohle und bemerkte an dem Rückstande verschiedene, dem Schwefelnatrium zukommende Eigenschaften. Seit 1767 wurde Glaubersalz aus dem Mineralwasser von Friedrichshall als Sal aperitivum Fridericianum gewonnen.

§ 71. Natriumthiosulfat. — Natrium thiosulfuricum.

(Früher Natriumhyposulfit, unterschwefligsaures Natrium, Natriumsubsulfurosum.)

Vorkommen. In sehr geringer Menge in Schwefelwassern, z. B. einige wenige Milligramme im Liter, neben Schwefel-

natrium und Schwefelwasserstoff, in Bagnères-de-Luchon (Pyrenäen).

Bildung. Die Salze der *Thioschwefelsäure* SO^3SH^2 oder $SO^2 \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown SH \end{smallmatrix}$ entstehen unter sehr verschiedenartigen Umständen, so z. B. nehmen Sulfite ebenso leicht Schwefel wie Sauerstoff auf und gehen in letzterem Falle in Sulfate, in ersterem in Thiosulfate über: $\underset{\text{Natriumsulfit.}}{SO^3Na^2} + S = \underset{\text{Natriumthiosulfat.}}{SO^3SNa^2}$

Der Schwefel kann auch in Form von Schwefelwasserstoff oder als Auflösung von Schwefelnatrium geboten werden und ebenso statt eines Salzes der schwefeligen Säure das Anhydrid der letzteren. Die Aufnahme des Schwefels erfolgt jedoch nur dann einfach obiger Gleichung gemäs, wenn er in der krystallisirbaren, in Schwefelkohlenstoff löslichen Form (§ 4, S. 23) geboten wird.

Die Hydroxyde und Carbonate der Alcalimetalle liefern beim Schmelzen oder Kochen mit Schwefel Thiosulfat (vergl. S. 26 und bei Kalium sulfuratum).

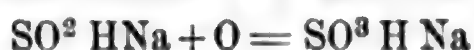
Die Thioschwefelsäure ist nur durch Zersetzung ihrer Salze zu erhalten. Je verdünnter und je kälter solche Thiosulfatlösungen genommen und z. B. mit gleichfalls verdünnter Essigsäure oder Oxalsäure versetzt werden, um so länger hält sich die ausgeschiedene Thioschwefelsäure, aber ihre Existenzfähigkeit beschränkt sich doch im günstigsten Falle auf wenige Minuten oder Secunden.

Ebenso wenig sind saure Salze der Thioschwefelsäure darstellbar. Sie wurde früher als unterschwefelige oder dithionige Säure bezeichnet; jetzt pflegt erstere Bezeichnung der *hydroschwefeligen* Säure SO^2H^2 (oder vielleicht $S^2O^4H^2$) beigelegt zu werden, die durch Reduction der wässerigen schwefeligen Säure vermittelst Zink oder Eisen, infolge der Entwickelung von Wasserstoff entsteht:

$$SO^3H^2 + 2H = OH^2 + SO^2H^2.$$

Hydroschwefeligsaures Natrium (Natriumhyposulfit), das

einzige genauer bekannte Salz dieser Säure, geht an feuchter Luft durch Sauerstoffaufnahme in Monosulfit:



$$SO^2\,HNa + O = SO^3\,H\,Na$$

und in Auflösung bald in Thiosulfat über:

$$2\,SO^2\,H\,Na = OH^2 + SO^3\,S\,Na^2.$$

Darstellung. Bei kleinern Mengen kann man durch Glühen von entwässertem Glaubersalz mit Kohle erhaltenes Schwefelnatrium mit Wasser durchfeuchtet ausbreiten und Schwefeldioxyd darauf einwirken lassen: $Na^2S + SO^2 + O = S^2O^3Na^2$.

In grossem Masstabe wird das Thiosulfat erhalten aus dem bei der Sodafabrication abfallenden Schwefelcalcium, welches sich an der Luft zu Thiosulfat oxydirt. Dieses leicht lösliche Salz wird ausgelaugt und die heisse Auflösung mit der erforderlichen Menge Glaubersalz versetzt, um den grössten Teil des Calciums in Form von Sulfat (Gyps) abzuscheiden; den Rest beseitigt man vermittelst Soda und befördert hierauf die Flüssigkeit zur Krystallisation.

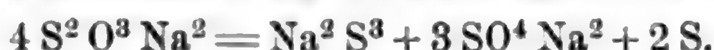
Die jährliche Production von Natriumthiosulfat dürfte leicht $^1/_2$ Million kg übersteigen.

Zusammensetzung.	2 S	64	158	63.7
	3 O	48		
	2 Na	46		
	$5\,OH^2$		90	36.3
	$SO^2.ONa.SNa + 5\,OH^2$		248	100.0

Eigenschaften. Das Salz bildet grosse monokline Säulen oder Tafeln von kühlendem, bitterlichem Geschmacke und 1.736 spec. Gewichte bei 10°, 110 Teile gepulvert und rasch in 100 Teile Wasser von 10.7° eingetragen, erzeugen Abkühlung auf —8°. Bei 20° erfordert das Salz wenig mehr als die Hälfte seines Gewichtes Wasser zur Lösung; in Weingeist löst es sich nur im Verhältnisse des Wassergehaltes und wird aus concentrirter, wässeriger Lösung durch absoluten Alcohol als schwere, ölige Schicht abgeschieden, welche nicht sogleich krystallisirt. Lackmuspapier wird durch das Thiosulfat nicht verändert.

An der Luft verliert es erst bei ungefähr 33° Wasser; das verwitterte Salz lässt sich bei 100° unzersetzt entwässern. Rasch auf 48° erhitzt, verflüssigt sich das wasserhaltige Salz und erstarrt bisweilen bei ruhigem Stehen lange nicht wieder. Über concentrirter Schwefelsäure gibt es langsam alles Wasser ab und verwandelt sich dann bei gelindem Glühen in ein schwarzes, nach dem Erkalten rotgelbes Gemenge von *Sulfid* und Sulfat, indem sich Schwefel sublimirt:

$$4\,S^2O^3Na^2 = Na^2S + 3\,SO^4Na^2 + 4\,S \text{ oder}$$



$$4\,S^2O^3Na^2 = Na^2S^3 + 3\,SO^4Na^2 + 2\,S.$$

Auch auf nassem Wege kann aus dem thioschwefelsauren Natrium *Sulfid* erhalten werden, indem man in seine Lösung nach und nach kleine Stückchen metallisches Natrium wirft, worauf in der Flüssigkeit mit Nitroprussid-Natrium und andern Reagentien die Gegenwart von Schwefelnatrium zu erkennen ist; hierin liegt der schärfste Nachweis der Thioschwefelsäure. Wahrscheinlich verläuft die Reaction in der Hauptsache folgenden Gleichungen gemäs:

$$SO^3SNa^2 + Na^2 + OH^2 = SO^4Na^2 + 2\,H + Na^2S \text{ und}$$

$$SO^3SNa^2 + Na^2 = SO^3Na^2 + Na^2S.$$

Schwefelnatrium entsteht ebenfalls, wenn man gleich viel Zinkfeile und Eisenpulver mit Natronlauge von 1.33 spec. Gewicht übergiesst und die Thiosulfatlösung beifügt. Dass die Salze der Schwefelsäure und der schwefeligen Säure unter diesen Umständen kein Schwefelnatrium geben, steht im Einklange mit der durch die oben gebrauchten Formeln ausgedrückten Vorstellung, dass in der Thioschwefelsäure ein Atom Schwefel an Wasserstoff gebunden zu denken sei.

Die Auflösung des Natriumthiosulfates in 50 Teilen Wasser oder weniger hält sich einige Monate unverändert und nimmt nur langsam Sauerstoff auf: $SO^3SNa^2 + O = SO^4Na^2 + S$. Die Zeit, in welcher diese *Schwefelabscheidung* erfolgt, wechselt je nach der Temperatur, nach der Concentration der Lösung und nach dem Masse des Luftzutrittes. Dazu kommt vorübergehend noch die Bildung von Sulfit, vermutlich nach der Gleichung $SO^3SNa^2 = SO^3Na^2 + S$. Der durch Zersetzung der Thio-

sulfatlösung abgeschiedene Schwefel ist anfangs amorph und von weisser Farbe, mit der Zeit macht sich in dem feuchten Absatze der Anfang einer Krystallisation bemerklich.

Bei Gegenwart von Alcali, in verdünnter Lösung auch ohne letzteres, erfolgt die Bildung von Sulfat rascher:

$$S^2O^3Na^2 + 2\,NaOH + 4\,O = OH^2 + 2\,SO^4Na^2.$$

Durch Zusatz von Säuren wird Thioschwefelsäure abgeschieden, welche sehr bald zerfällt: $S^2O^3H^2 = OH^2 + S + SO^2$. Die durch den Schwefel eintretende Trübung erfolgt rascher bei Anwendung concentrirter Mineralsäuren und wird verzögert, wenn man Thiosulfatlösungen, welche nur geringe Mengen Salz enthalten, mit verdünnten schwächeren Säuren versetzt, z. B. mit Essigsäure. Auch die Kälte wirkt verzögernd. Gibt man zu der Thiosulfatlösung organische Säuren oder Chlorwasser, so fällt der Schwefel weiss aus. Alaun und andere sauer reagirende Salze, wie z. B. Weinstein, veranlassen erst bei Siedehitze, nicht in der Kälte oder in gelinder Wärme die Entwickelung von Schwefeldioxyd. Aus einer angesäuerten, auf 70° erwärmten Auflösung des Thiosulfates in 1000 Teilen Wasser setzt sich der Schwefel nur sehr langsam ab.

Nicht alle Säuren wirken in gleicher Weise auf die Thiosulfatlösung. Durch Phosphorsäure (1.120 spec. Gew.) wird allerdings auch gelber Schwefel gefällt, aber anfangs zugleich Schwefelwasserstoff, erst später SO^2 entwickelt; die Fällung des Schwefels beruht hier vermutlich auf dem Zusammentreffen von SO^2 und $2\,SH^2$.

Die Auflösungen der Borsäure und des Arsenigsäure-Anhydrids sind selbst bei Siedehitze ohne Wirkung auf Natriumthiosulfat; ebenso unwirksam ist die Gerbsäure.

Giesst man die Auflösungen von Kaliumpermanganat und Thiosulfat zusammen, so wird Manganhyperoxyd abgeschieden und Sulfat gebildet. In Auflösungen von Ferrosulfat oder Manganosulfat hingegen entsteht durch das Thiosulfat keine Veränderung.

Bringt man das Thiosulfat mit rotem *Kaliumchromat* zusammen, so scheidet sich nach einiger Zeit, sogleich bei

gelindester Erwärmung, braunes Hydroxyd $Cr(OH)^2$ ab; das Filtrat enthält neutrales Chromat, aber kein Sulfat.

Natriumthiosulfat zu überschüssiger *Sublimatlösung* gegossen, gibt einen amorphen, weissen Niederschlag von Quecksilberchlorosulfid, welches auch bei Siedehitze weiss bleibt:

$$3\,Hg\,Cl^2 + 2\,SO^3\,S\,Na^2 + 2\,OH^2 = 4\,H\,Cl + 2\,SO^4\,Na^2 + Hg^3\,S^2\,Cl^2.$$

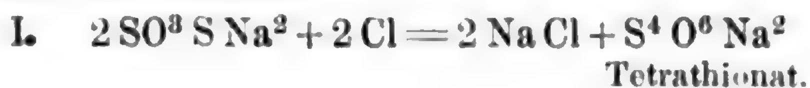
Wenn man aber das Natriumthiosulfat vorwalten lässt, so besteht der Niederschlag aus Quecksilberthiosulfat, welcher sich namentlich bei Siedehitze schwärzt, indem sich Schwefelquecksilber bildet.

In wässeriger Auflösung von Cyanquecksilber entsteht durch Natriumthiosulfat unter keinen Umständen ein Niederschlag.

Wird Zink oder Eisen in die angesäuerte Auflösung des Thiosulfates gebracht, so bewirkt der gleichzeitig entwickelte Wasserstoff die Umwandlung des Schwefeldioxyds in Schwefelwasserstoff, welcher vermittelst eines Bleisalzes zu erkennen ist, wenn auch nur Spuren von Thiosulfat vorhanden sind.

Auch durch Chlor und Brom wird aus dem letzteren Schwefel abgeschieden, gleichzeitig aber das Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure oxydirt. Hierbei ist das Verhalten des *Broms* sehr auffallend; lässt man nämlich eine Spur Bromdampf an die Oberfläche einer Auflösung des Thiosulfates in 200 oder weniger Teilen Wasser treten, so entsteht eine starke gelbe Trübung, vermutlich herrührend von einem bromreichen Schwefelbromid. Selbst bei ruhigem Stehen zersetzt sich diese Verbindung alsbald, indem sich Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure bilden und rasch niedersinkender Schwefel ausgeschieden wird.

Durch *Chlorwasser* wird Schwefel frei gemacht und das Chlor gebunden, eine Reaction, auf welcher die Anwendung des Natriumthiosulfates als „*Antichlor*" beruht, um beim Bleichen, das z. B. mit Chlornatron (§ 67) ausgeführt wird, die geringen Reste des letzteren zu beseitigen. Dieser Vorgang scheint durch die Bildung von Tetrathionsäure und Schwefelsäure eröffnet zu werden:

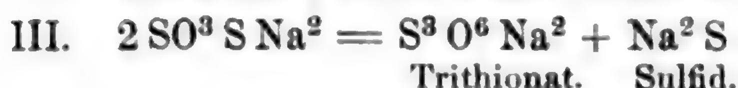


I. $2\,SO^3\,S\,Na^2 + 2\,Cl = 2\,Na\,Cl + S^4\,O^6\,Na^2$

Tetrathionat.

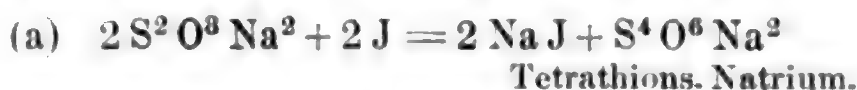
Gleichzeitig erfolgen aber auch andere Zersetzungen, z. B.:

II. $SO^3 S Na^2 + 8 Cl + 5 OH^2 = SO^4 Na^2 + 8 H Cl + SO^4 H^2$ und


III. $2 SO^3 S Na^2 = S^3 O^6 Na^2 + Na^2 S$
Trithionat. Sulfid.

Aus dem Natriumsulfid wird durch die nach der Gleichung II. auftretenden Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt, welcher, mit Schwefeldioxyd zusammentreffend, das nach der Gleichung auf Seite 258 entsteht, die Abscheidung von Schwefel herbeiführt: $SO^2 + 2 SH^2 = 2 OH^2 + 3 S$.

Wieder anders als Brom und Chlor verhält sich das *Jod* zu Natriumthiosulfat. Das Jod nämlich veranlasst die Bildung von Jodid und Tetrathionat, ohne Austritt von Schwefel:


(a) $2 S^2 O^3 Na^2 + 2 J = 2 Na J + S^4 O^6 Na^2$
Tetrathions. Natrium.

Das *Natriumtetrathionat* lässt sich gewinnen, wenn man das Jod und das Thiosulfat unter schwacher Befeuchtung mit Wasser zusammenreibt, wobei das Jod in geringem Überschusse vorhanden sein muss. Verdünnt man die dickliche Mischung mit Alcohol, so fällt das Natriumtetrathionat krystallinisch heraus, welches mit Alcohol gewaschen und unter Luftabschluss aus wenig Wasser von 40^0 umkrystallisirt wird.

Die Thioschwefelsäuresalze der Schwermetalle verwandeln sich bei längerem oder kürzerem Stehen in der Kälte, rasch in der Wärme in Sulfide. Aus *Silberlösung* fällt weisses Silberthiosulfat nieder, welches aber sehr bald gelb, grünlich gelb, braun und zuletzt schwarz wird. Der Niederschlag besteht nunmehr hauptsächlich aus Schwefelsilber:

$$S^2 O^3 Ag^2 + OH^2 = SO^4 H^2 + Ag^2 S.$$

Wird das aus nicht zu concentrirter Silberlösung vermittelst concentrirtem überschüssigem Natriumthiosulfat gefällte Silberthiosulfat augenblicklich abfiltrirt und ausgewaschen, so kann es mit Ammoniak von dem Schwefelsilber getrennt und als weisses, immerhin wenig haltbares Pulver erhalten werden. Der Einwirkung von Licht und Luft widersteht hingegen das Doppelsalz $SO^3 S Ag^2 + 2 SO^3 S Na^2 + 2 OH^2$.

Lässt man frisch bereitete Eisenvitriollösung von einem Krystall des Natriumthiosulfates aufsaugen, so bemerkt man keine Veränderung; durch die Lösung eines Ferrisalzes hingegen wird das Salz vorübergehend schwarz-violett gefärbt. Löst man das Thiosulfat in 2000 Teilen Wasser und bringt eine Spur *Eisenchlorid* darauf, so bilden sich noch deutlich violette Zonen, welche sich jedoch ebenfalls bald entfärben. Selbst beim Kochen einer Mischung concentrirter Lösungen von Thiosulfat und Ferrisalz bildet sich kein Schwefeleisen, sondern unter Reduction des Ferrisalzes zu Ferrosalz hauptsächlich Tetrathionat:

$$2\,S^2O^3Na^2 + Fe^2Cl^6 = 2\,NaCl + 2\,FeCl^2 + S^4O^6Na^2.$$

Auch *Kupferoxydsalze* werden durch Thiosulfat reducirt. Tropft man bei Temperaturen unter 0^0 in die concentrirte Lösung des letztern nur wenig Kupfervitriol, so entsteht die farblose Auflösung einer Doppelverbindung der Thiosulfate des Kupfers und Natriums. Bei mehr Kupfervitriol nimmt die Flüssigkeit gelbe Farbe an und lässt bei gelindestem Erwärmen schön gelbes krystallinisches Thiosulfat $(S^2O^3)^3H^4Cu^2$ fallen, welches beim Erwärmen in der Flüssigkeit Schwefelkupfer liefert. Mischt man 2 Mol. Natriumthiosulfat, im sechsfachen Gewichte Wasser gelöst, bei 0^0 mit 1 Mol. Kupfervitriol in 6 Teilen Wasser, so erhält man den ebenfalls gelben, krystallinischen Niederschlag $S^2O^3Na^2 + S^2O^3Cu^2 + CuS + 4\,OH^2$; im Filtrate findet sich freie Schwefelsäure.

Das Natriumthiosulfat vermag in concentrirter Lösung sehr viele, sonst schwer oder gar nicht lösliche Metallverbindungen klar aufzulösen, so z. B. die Haloïdverbindungen des Silbers und Bleies, Bleisulfat. Antimonoxychlorid, auch die Thiosulfate selbst lösen sich im Natriumsalze als Doppelverbindungen auf. Wegen seines Lösungsvermögens für Silbersalze findet das Natriumthiosulfat ausgedehnte Anwendung in der Photographie, auch unter dem Namen *Antichlor* (oben, Seite 259) bei Bleichprocessen, in der Zeugdruckerei und Papierfabrikation zur Beseitigung der letzten Spuren von Chlor.

Prüfung. Das Salz darf nicht alkalisch reagiren und nicht mehr als Spuren von Sulfat, Carbonat oder Chlorid enthalten. In 80 Teilen Wasser gelöst soll es durch einige Tropfen Baryumnitratlösung nicht getrübt werden und sich mit dem doppelten Volum Weingeist von 0.813 spec. Gewicht ohne Trübung mischen. Gesättigte wässerige Lösungen des Thiosulfates und des neutralen Bleiacetates (vergl. § 33) sind klar mischbar, selbst wenn Carbonat und Sulfat in erheblicher Menge zugegen sind.

Da sich das Natriumthiosulfat mit Jod in Jodid und Tetrathionat verwandelt, so muss 1 Teil Jod nach und nach mit 1.953 Teilen des Salzes, gelöst in 4 Teilen Wasser, zusammengebracht eine farblose, neutrale Flüssigkeit liefern (Gleichung a, Seite 260).

Die Bestimmung des Wassergehaltes durch Austrocknen des Salzes erst bei 40 bis 45° und nach der Verwitterung bei 100° gibt fernere Anhaltspuncte. — Auf das bei 17° in gleich viel Wasser lösliche Calciumthiosulfat muss das Natriumsalz ebenfalls geprüft werden.

Das Natriumthiosulfat könnte leicht mit *schwefeligsaurem Natrium* (*Sulfit*) verwechselt oder verfälscht werden. Letzteres ist schon daran zu erkennen, dass es mit Eisenchlorid eine rote Lösung gibt. Um Sulfit in Thiosulfat aufzufinden, geht man zunächst darauf aus, das erstere zu concentriren, indem man das zu prüfende Salz wiederholt mit einer zur Auflösung unzureichenden Menge Wasser zerreibt. Bei der geringern Löslichkeit des Sulfites wird der zurückbleibende Anteil daran reicher sein und dieses durch alcalische Reaction zu erkennen geben, welche dem Natriumsulfit zukommt. Sind dem Thiosulfate auch nur 5 pC Sulfit beigemischt, so reagirt das Salz auf Lackmus wie auf Phenolphtaleïn alcalisch. In einer Auflösung von Natriumsulfit entsteht ferner eine rote Färbung, wenn man sie mit einer sehr kleinen Menge Nitroprussidnatrium, $Fe(CN)^5 NO Na^2 + 2 OH^2$, und ungefähr zehnmal soviel Zinkvitriol schüttelt.

Auch das Verhalten des Sulfites zu Jod gestattet, sehr kleine Beimengungen des ersteren zu entdecken. Trägt man Jod in Sulfitlösung, so bildet sich hauptsächlich Jodwasserstoffsäure und Sulfat: $SO^3 Na^2 + 2 J + OH^2 = SO^4 Na^2 + 2 HJ$.

Der Eintritt stark saurer Reaction in der vorher neutralen oder schwach alcalischen Flüssigkeit nach vollkommener Sättigung mit Jod verrät die Anwesenheit von Sulfit, denn nach der Gleichung a, S. 260, entsteht durch Einwirkung von Jod auf Thiosulfat allein keine Jodwasserstoffsäure; die Mischung bleibt neutral. Ausserdem gibt das im letztern Falle auftretende tetrathionsaure Natrium keinen Niederschlag mit verdünnten Baryumsalzen. Endlich kann auch die Bestimmung des Wassergehaltes zur Prüfung auf Natriumsulfit benutzt werden, da letzteres nach der ihm zukommenden Formel $SO^3 Na^2 + 7 OH^2$ nicht weniger als 50 pC Wasser enthält.

Einzelne dem Natriumthiosulfate beigemischte Krystalle von Sulfit können durch Befeuchtung mit Nitroprussidnatriumlösung oder verdünntem Eisenchlorid herausgefunden werden; durch letzteres werden sie nur schwach rot. Ferner verflüssigt sich das Natriumsulfit bei Wasserbadtemperatur nicht klar, sondern scheidet schwer lösliches wasserfreies Salz $SO^3 Na^2$ ab. Natriumthiosulfat hingegen bleibt bei Wasserbadtemperatur in seiner viel geringern Menge Krystallwasser aufgelöst.

Die Beimischung von Sulfit würde bei der Anwendung des Thiosulfates in der volumetrischen Analyse zu Fehlern Veranlassung geben, indem das erstere Salz, wie aus den obigen Gleichungen hervorgeht, doppelt soviel Jod beansprucht als das Thiosulfat.

Geschichte. Das Auftreten von Natriumthiosulfat bei der Sodafabrication (§ 78) wurde 1799 ohne weitere Erklärung von CHAUSSIER hervorgehoben; es entsteht hierbei durch Einwirkung von SO^2 auf Schwefelnatrium. VAUQUELIN erhielt es 1799 vermittelst Schwefel und Sulfit; die Zusammensetzung der Thioschwefelsäure wurde 1813 von GAY-LUSSAC ermittelt.

§ 72. Natriumnitrat. — Natrium nitricum.

Vorkommen. Natriumsalpeter, *Chilisalpeter*, „*Salitre*“, findet sich abwechselnd mit Kochsalz und Boronatrocalcit in ungeheuren Massen, „*Caliche*“ (wörtlich Schutt), in dem mittleren Teile des regenlosen Abschnittes, Costa seca, der Westküste Südamerikas, am reichlichsten ungefähr zwischen 19° und 24° S. Breite in der Wüste Atacama.

Die wichtigsten Ausfuhrplätze des Natriumsalpeters sind die Häfen Iquique, Patillos, Tocopilla, Mejillones und Antofagasta. Die Küste erhebt sich steil 300 bis 1000 m hoch zu der 6 Meilen breiten, heissen Sandwüste Pampa de Tamarugal, deren Ostrand durch Hügelketten vom eigentlichen Vorlande der Cordilleren abgeschnitten ist.

Die Abhänge dieser Sierra, mehr als die an ihrem Fusse gelegene Pampa-Hochfläche, bergen den Caliche und liefern die grössten Mengen Salpeter, dessen jetzt noch vorhandene Menge auf 40 Millionen Tonnen (zu 1016 kg) angeschlagen wird, so dass die Jahresausfuhr von ungefähr 1/2 Million Tonnen allerdings schon bedeutend genug erscheint, auch in den letzten Zeiten den Bedarf überschritten hat. Hamburg führt mehr Chilisalpeter ein, als irgend ein anderer Hafen.

Die Entstehung dieser riesenhaften Salpeterfelder, *Salitreras*, ist nicht genügend aufgeklärt. Der Stickstoff muss wohl von Meerespflanzen geliefert worden sein, wofür auch der Jodgehalt (S. 12) des Caliche spricht. Die übrigen Bedingungen zur Bildung und Erhaltung des Salpeters, hohe Lufttemperatur, poröser kalkhaltiger Boden, Regenmangel, scheinen an der Costa seca in hohem Grade vereinigt worden zu sein, vermutlich bevor die Pampa zu ihrer jetzigen Höhe gehoben war.

Das heutige Vorkommen des Caliche deutet mehr auf langsame, oft wiederholte Efflorescenz, als auf directe Krystallisation des Nitrates aus beschränkteren Meeresbecken (Lagunen), ein Vorgang, welcher ohne Zweifel, wie die Salpeterbildung selbst, während sehr langer Zeiträume fortdauerte und weiterhin wieder gestört wurde durch Schlammbedeckung, die von

den Gewässern der Cordilleren ausging. Wahrscheinlich bildete sich anfangs Calciumnitrat, welches sich nach und nach mit Chlornatrium umsetzte, dann trat die Ablagerung des Boronatrocalcites und des Calciumborates ein und in Folge der Hebungen, welche allmählich die Küste zu der gegenwärtigen Höhe emporgeführt haben, konnten sich getrennte Anhäufungen der andern Salze bilden. Man unterscheidet leicht die *Calicheras*, Salpeterbecken, von den weit umfangreicheren, offenbar später entstandenen *Salares*, wo vorzugsweise Kochsalz, oft in grösster Reinheit, auskrystallisirte.

Gewinnung. Der Caliche wird meist von einer 0.10 bis 10 m mächtigen Schicht („*Costra*“, Kruste) eines weichen, kalkigen Sandsteines bedeckt, durch welche Schächte bis an die untere Fläche des oft 1 bis 3 m dicken Caliche getrieben werden. Hierauf legt man umfangreiche Minen an und fördert durch Sprengen, vermittelst eines eigenen, dort aus Natriumnitrat hergestellten Sprengpulvers, die Salpetererde zu Tage. Die Verteilung des Salpeters im Caliche ist sehr ungleich, im günstigen Falle enthält er 50 bis 70 pC Nitrat, im grossen Durchschnitte muss er 50 pC liefern, um die Verarbeitung zu lohnen. Die guten Stücke werden zerschlagen und nach den „Oficinas“ gefahren, welche an Stellen eingerichtet werden, wo es gelingt, das in der Tiefe der Pampasmulde vorhandene Wasser herbeizuziehen. Die Auslaugung geschieht entweder in einfachster Weise in Kesseln aus Eisenblech, welche zu zwei in einem aus Costra gemauerten Herde, Parada, stehen oder in neuerer Zeit mehr in grossen, mit Dampfkesseln versehenen Fabriken, Maquinas.

In letzteren werden die Blöcke des Caliche auf dem Siebboden der geschlossenen Auslaugegefässe, Cachuchas, vermittelst Wasserdampf ausgezogen oder man senkt korbartige, eiserne, mit Caliche beschickte Behälter in siedendes Wasser. Die Auflösung wird abgezogen und nach der Klärung in eisernen Cisternen der Krystallisation überlassen, welche in wenigen Tagen beendigt ist. In Tarapacá allein zählte man 1874 neben 72 Paradas 59 Maquinas, im ganzen mit einem Anlagecapital

von 100 Millionen Mark. Das Product wird in Säcken zu 125 kg nach der Küste geschafft, entweder durch Maultiere, oder, nach Iquique, mit der Eisenbahn, soweit diese die ungeheuren Massen zu bewältigen vermag. Die ganze Fabrication lässt noch sehr viel zu wünschen übrig und ist weit davon entfernt, den Caliche gehörig auszunutzen; die Rückstände, Ripio, pflegen noch reichlich 25 pC Nitrat zu enthalten. Die Mutterlaugen dagegen werden meist aufgearbeitet und schliesslich ganz erhebliche Mengen Jod daraus gewonnen (S. 13), indem das im Caliche selbst weit weniger als 1 pC betragende jodsaure Natrium (oder Kalium?) sich zuletzt in den Mutterlaugen hinlänglich anhäuft.

Der Rohsalpeter gelangt mit einem Gehalte von mindestens 90 pC (neben höchstens 6 pC Wasser) in den Handel und stellt eine bräunliche, feuchte Krystallmasse dar, welche hauptsächlich durch Chlornatrium, Magnesiumnitrat, Kaliumnitrat und Sulfat verunreinigt ist, auch wohl noch Spuren von Jodnatrium zu enthalten pflegt, welches, wie es scheint, im Laufe der Fabrication, vermutlich infolge der Berührung mit Eisen, aus dem ursprünglich im Caliche vorhandenen Jodsäure-Salze entsteht. Mangansalze, nebst chromsaurem Kalium, welche auch im Caliche nachzuweisen sind, bleiben gänzlich in den Mutterlaugen zurück.

Für pharmaceutische Verwendung wird der Chilisalpeter durch Umkrystallisiren gereinigt. Vermittelst des sogenannten „Deckens“, d. h. Auswaschen des klein krystallisirten Salzes mit wenig Wasser, gelingt es hierauf, die Sulfate vollständig und das Chlornatrium bis auf Spuren zu entfernen. Um letztere zu beseitigen, löst man den möglichst gereinigten Salpeter in der Hälfte seines Gewichtes heissen Wassers auf, welchem man 5 bis 6 pC reine Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. beifügt, dampft ein und erwärmt das Salz, indem man es fleissig umrührt, bis es ganz trocken geworden ist; nötigenfalls muss diese Behandlung mit weniger Salpetersäure wiederholt werden. Dieses Verfahren dient auch dazu, den Salpeter von Jodsäure

und Jodnatrium zu befreien, besonders wenn man rauchende Salpetersäure statt der gewöhnlichen anwendet.

Zusammensetzung.	N 14		oder		
	3 O 48	N^2O^5	108	63.5	
	Na 23	Na^2O	62	36.5	
	NO^3Na 85	2 NO^3Na	170	100.0	

Eigenschaften. Der Natriumsalpeter bildet stumpfe Rhomboëder (Kantenwinkel 106° 30′) des hexagonalen Systems, von 2.26 spec. Gew. bei 0°. Sie sind isomorph mit Kalkspat und härter, als das Kaliumnitrat, werden aber von Steinsalz stark geritzt. In feuchter Luft zerfliesst das Natriumnitrat und bedarf zur Auflösung 1.58 Teile Wasser bei — 6°, 1.2 Teile bei 17°, 0.82 bis 60°; bei 110° geben 2 Teile des Salzes mit 1 Teil Wasser eine klare Lösung. Sättigt man Wasser mit Natriumnitrat, so erhöht sich der Siedepunct der Flüssigkeit, in welcher nun 1 Teil Nitrat auf 0.45 Wasser vorhanden ist, bis gegen 120°. 75 Teile Natriumsalpeter, in 100 Teile Wasser von 13.2° eingetragen, drücken die Temperatur auf — 5.2° herab; die Lösung gefriert bei — 17.5°.

Das Natriumnitrat ist neutral und schmeckt milder, auch weniger kühlend, als der Kaliumsalpeter. Im Gegensatze zu diesem wird das erstere von Weingeist aufgenommen. Zur Auflösung genügen bei 26° schon 5 Teile, wenn der Weingeist dem Gewichte nach 60 pC Alcohol enthält (0.895 spec. Gew.), bei 15° vermögen 36 Teile Weingeist von 80 Gewichtsprocenten (0.844 spec. Gew.) noch 1 Teil salpetersaures Natrium zu lösen. In der Siedehitze erhöht sich die Wirkung des Weingeistes bedeutend.

Natriumnitrat schmilzt bei 330°; Gemenge desselben mit Kaliumnitrat schmelzen bei weit niedrigerer Temperatur, als jedes der beiden Salze für sich, 1 Mol. mit 1 Mol. gemischt (45.7 Teile Natriumsalpeter mit 54.3 Kaliumnitrat) z. B. bei 226°.

In höherer Temperatur verhält sich das Natriumsalz dem Kaliumsalpeter ganz ähnlich, verpufft jedoch, mit oxydirbaren

Körpern gemengt, schwächer, obwohl es 10 pC mehr Salpetersäure enthält. Hierin und in seiner Zerfliesslichkeit liegen die Hauptgründe der Untauglichkeit desselben zu Schiesspulver.

Bei anhaltender Erhitzung für sich oder mit Blei oder Kupfer wird das Natriumnitrat, wie der Kaliumsalpeter, zu *Nitrit* NO^2Na reducirt. Diese Reaction geht noch weiter, wenn man Ferrohydroxyd $Fe(OH)^2$ benutzt. Man versetzt eine Auflösung von Eisenvitriol mit soviel dünner Kalkmilch, dass die Mischung eben noch Lackmuspapier schwach zu röten vermag, worauf man Natriumnitrat zugiebt und abkühlt. Nach einigen Stunden filtrirt man, sättigt die Flüssigkeit nach und nach genau mit Essigsäure und erhält auf Zusatz von Silbernitrat gelbes untersalpetrigsaures Silber, *Silbernitrosit* $NOAg$.

Prüfung. Wie bei Kaliumnitrat. Ausserdem kommt der Wassergehalt in Betracht und ferner wird auf Jodsäure untersucht, indem man ein Zinkstäbchen in die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Salzes in 10 Teilen Wasser bringt:

$$2\,JO^3Na + SO^4H^2 + 10\,H = 6\,OH^2 + SO^4Na^2 + 2\,J.$$

Das durch den Wasserstoff in Freiheit gesetzte Jod führt man ohne Verzug in Schwefelkohlenstoff über, sonst wird es wieder gebunden. Auch aus Jodnatrium würde bei dieser Gelegenheit schon durch die Schwefelsäure und Jodsäure das Jod abgeschieden:

$$JO^3Na + 5\,NaJ + 3\,SO^4H^2 = 3\,OH^2 + 3\,SO^4Na^2 + 6\,J.$$

Bei Abwesenheit von Jodsäure würde das Jodnatrium hierbei nicht zersetzt, wohl aber durch Eisenchlorid oder durch sehr vorsichtigen Zusatz von Chlorwasser oder Brom. Man versetzt die Salzlösung mit Stärkekleister, lässt langsam einige Tropfen Chlorwasser zufliessen, mischt ein wenig durch Hin- und Herneigen und beobachtet, ob sich eine blaue Zone bildet.

In dem raffinirten, rein weissen Chilisalpeter von der Beschaffenheit, wie er in die pharmaceutische Praxis zu gelangen pflegt, fehlen organische Verunreinigungen; auch Jod wird man

in der Regel darin nicht mehr auffinden, oder doch nur in geringen Spuren.

Geschichte. BOHN beobachtete 1683 die Bildung würfelartigen Salpeters, indem er durch Destillation von Salpetersäure mit Kochsalz Königswasser bereitete. Die Salpeterlager der südamericanischen Westküste, vermutlich schon den Ureinwohnern bekannt, wurden zuerst, wie es scheint, in der chilenischen Provinz Concepcion einigermassen ausgebeutet. Der um die Cinchonen verdiente französische Botaniker DOMBEY machte um 1782 darauf aufmerksam, doch wurden in Europa die Salpeterfelder erst 1821 durch MARIANO DE RIVERO bekannter. Dieselben stehen nun seit 1830 in immer zunehmendem Umfange im Betriebe, besonders, nachdem in dem Nitrat ein vorzügliches Düngemittel erkannt worden ist (vergl. auch Kaliumnitrat).

HAYES wies 1841 im Chilisalpeter Jod nach, LEMBERT zeigte 1843, dass es hauptsächlich in Form von Jodat vorhanden ist; die Gewinnung des Jods begann jedoch erst 1871.

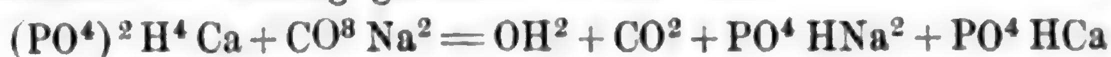
Die Salpeterfelder liegen grösstenteils in dem Küstengebiete, welches bis 1879 den Republiken Bolivia, Peru und Chile gehörte, daher denn auch Grenzstreitigkeiten, welche sich hauptsächlich auf den Salpeter bezogen, zu dem entsetzlichen Kriege zwischen Chile und den beiden andern verbündeten Ländern führten.

§ 73. Natriumphosphat. — Natrium phosphoricum.

Vorkommen. Phosphorsaures Natrium ist in tierischen Flüssigkeiten verbreitet, besonders im Harn. Der menschliche Harn enthält ungefähr 3 bis 5 Tausendstel alkalischer Phosphate, etwa $0{.}_{15}$ bis $0{.}_{25}$ pC Phosphorsäure.

Darstellung. Durch Sättigung erwärmter Phosphorsäure von ungefähr $1{.}_{12}$ sp. Gew. mit Soda oder Mononatriumcarbonat, solange noch Aufbrausen erfolgt. Nach angemessenem Eindampfen erhält man in Temperaturen unter 33° leicht ansehnliche Krystalle.

Grössere Mengen lassen sich vorteilhaft vermittelst der Phosphorite (siehe § 7 und § 106) gewinnen. Man zersetzt z. B. das aus den nassauischen Phosphoriten mit Hülfe von Salzsäure ausgezogene Calciumphosphat in der Wärme durch Soda, filtrirt das niederfallende Calciumcarbonat ab und dampft die Flüssigkeit zur Krystallisation ein. Hierbei fällt jedoch auch zugleich Calciumphosphat, welches allerdings wieder durch Salzsäure in Lösung gebracht werden kann:



$$(PO^4)^2 H^4 Ca + CO^3 Na^2 = OH^2 + CO^2 + PO^4 HNa^2 + PO^4 HCa$$

Zusammensetzung.

P	31		
4 O	64	142	39.7
2 Na	46		
H	1		
$12\,OH^2$		216	60.3
$PO^4 HNa^2 + 12\,OH^2$		358	100.0

Eigenschaften. Dieses Dinatriumsalz (a), das secundäre Salz der Orthophosphorsäure, krystallisirt leicht in grossen Säulen des monoklinen Systems von 1.53 sp. Gew. bei 16 °, welche angenehm salzig schmecken und alkalisch reagiren. Bei 17 ° verliert es 25.1 pC, indem es in das luftbeständige Salz (b) $PO^4 HNa^2 + 7\,OH^2$ mit 47 pC Wasser übergeht, welches aus einer Lösung des gewöhnlichen Salzes (a) krystallisirt, die man in etwas höherer Temperatur als 33 ° eindampft. Wird das Phosphat (b) im luftverdünnten Raume neben Schwefelsäure hingestellt oder anhaltend im Wasserbade erwärmt, so verliert es sein Krystallwasser. An der Luft zieht es dann bei gewöhnlicher Temperatur nur wieder $7\,OH^2$ an.

Das Salz (a) beginnt bei 35 ° sich zu verflüssigen und wenige Grade höher die Verbindung (b) auszuscheiden; bei 40 ° tritt vollständige Lösung ein und langsam, ohne Erschütterung abgekühltes Salz verharrt einige Zeit in flüssigem Zustande. Entwässertes Phosphat erleidet von ungefähr 240 ° ab Umwandlung in Pyrophosphat (s. dieses).

Ohne beträchtliche Erkältung löst sich das Salz (a) bei 15 ° in 58 Teilen Wasser, nicht in Alcohol. Die Auflösung

nimmt selbst bei zwanzigfacher Verdünnung Kohlendioxyd auf:

$$PO^4 HNa^2 + CO^2 + OH^2 = PO^4 H^2 Na + CO^3 HNa$$

Mononatriumcarbonat.

Bei vollständiger Sättigung der Flüssigkeit mit CO^2 nimmt sie schwach saure Reaction an. Das Salz $PO^4 H^2 Na + OH^2$ kann in rhombischen Krystallen (c) durch Weingeist aus der Lösung des Salzes (a) in Salpetersäure oder Phosphorsäure erhalten werden. Das Phosphat $PO^4 Na^3 + 12 OH^2$ schiesst aus der mit Ätznatron versetzten Lösung von (a) an, niemals bei Anwendung von Sodalösung.

Das Salz (a) gibt mit neutralem Silbernitrat gelbes Silberphosphat; die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist stark sauer: $PO^4 HNa^2 + 3 NO^3 Ag = 2 NO^3 Na + PO^4 Ag^3 + NO^3 H$.

Ähnlich verhält sich das Salz (c):

$$PO^4 H^2 Na + 3 NO^3 Ag = NO^3 Na + PO^4 Ag^3 + 2 NO^3 H.$$

Das Silberphosphat wird von Essigsäure in der Wärme aufgenommen.

Prüfung. Im Reagirrohr auf 40° erwärmt, muss das Natriumphosphat (a), selbst wenn es oberflächlich verwittert ist, zur klaren Flüssigkeit schmelzen.

Die Auflösung des Salzes in 10 Teilen Wasser soll Lackmuspapier blau färben, aber nach Zusatz von Salpetersäure nicht brausen und hierauf durch Silbernitrat und Chlorbaryum nur höchst wenig getrübt werden. Bei Übersättigung mit Ammoniak muss die Lösung klar bleiben; auf Schwermetalle wird sie in gewohnter Art geprüft, auf Arsen in alkalischer oder saurer Lösung, wie bei Jodkalium § 93 erwähnt, auf Kalium durch Weinsäure.

In verschlossenen Gefässen kühl aufbewahrtes Salz wird seinen vollen Wassergehalt darbieten, d. h. der allmählichen Verwitterung überlassen, dann geglüht, einen Rückstand im Gewichte von 37.15 pC liefern, welcher im Wasser löslich sein muss. Der Gewichtsverlust, welcher hierbei infolge des Überganges in Pyrophosphat stattfindet, beschränkt sich nicht

auf die 12 Mol. Krystallwasser (vergl. Natriumpyrophosphat), wie sich ergibt, wenn die Zusammensetzung des Salzes (a) in folgender Weise ausgedrückt wird:

P^2O^5	142	266	37.15
$2\,Na^2O$	124		
OH^2	18	450	62.85
$24\,OH^2$	432		
$2\,(PO^4HNa^2 + 12\,OH^2)$		716	100.00

Man wird jedoch durchschnittlich, bei sonst richtiger Beschaffenheit des Salzes, einen etwas beträchtlicheren Glührückstand gutheissen müssen.

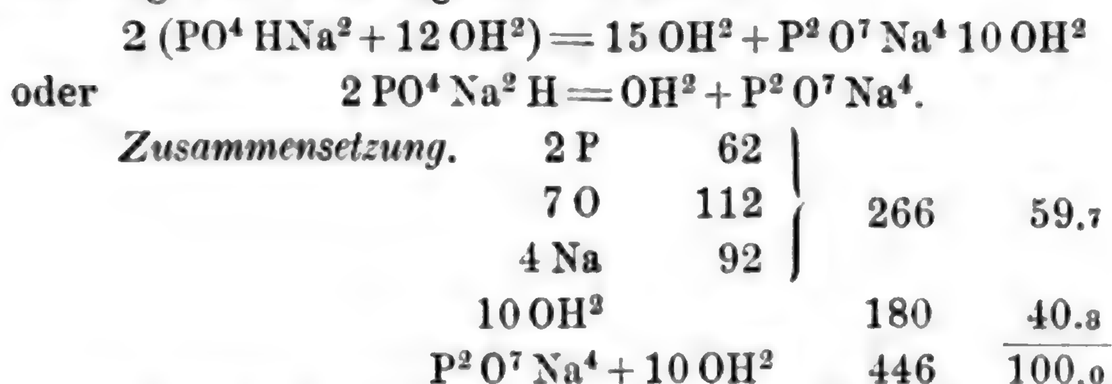
Geschichte. Chrysócolla der Alten, deren sie sich bei Metallarbeiten bedienten, scheint aus Urin gewonnenes Natriumphosphat gewesen zu sein. GEBER erhielt es durch Ausziehen des beim Eindampfen und Calciniren des Harnes bleibenden Rückstandes. Das aus concentrirtem Harne krystallisirte Salz $PO^4H(NH^4)Na + 4\,OH^2$ wurde 1644 durch HELMONT vom flüchtigen Laugensalze (Ammoniumcarbonat) und Chlornatrium bestimmt unterschieden. Es hiess dann Sal urinae fixum, fusibile s. nativum, auch Sal microcosmicum und später einfach Phosphorsalz. Dass von diesem Salze das oben beschriebene Phosphat (a) abweiche, nahm HELLOT 1735 wahr, HAUPT bezeichnete letzteres 1740 als Sal mirabile perlatum, PROUST erkannte 1775 darin das Natron, KLAPROTH sowie SCHEELE 1783 die Natur der Säure. 1787 wurde das Salz durch PEARSON aus den Bestandteilen dargestellt und in die medicinische Praxis eingeführt.

§ 74. Natriumpyrophosphat. — Natrium pyrophosphoricum.

Darstellung. Man lässt 1 Teil Dinatriumorthophosphat (§ 73) in gelinder Wärme unter Vermeidung der Verflüssigung gänzlich verwittern und schmilzt es in guter Glühhitze, besser in einer Silberschale, als in einem eisernen Tiegel. Das

Salz wird im Flusse erhalten, bis eine Probe mit Silbernitratlösung durchfeuchtet nicht mehr gelb wird. Nach der Abkühlung wird die krystallinisch erstarrte Schmelze in 5 Teilen heissen Wassers gelöst und zur Krystallisation gebracht.

Die Formeln zeigen, dass 100 Teile des Dinatriumphosphates 62.29 krystallisirtes Pyrophosphat geben, bei der Ausführung also wohl ungefähr 60 Teile:



$$2\,(PO^4HNa^2 + 12\,OH^2) = 15\,OH^2 + P^2O^7Na^4\,10\,OH^2$$

oder $$2\,PO^4Na^2H = OH^2 + P^2O^7Na^4.$$

Zusammensetzung.				
	2 P	62		
	7 O	112	266	59.7
	4 Na	92		
	10 OH^2		180	40.3
	$P^2O^7Na^4 + 10\,OH^2$		446	100.0

Die Orthophosphorsäure enthält drei Hydroxylgruppen; in zwei Mol. derselben also 6 (OH), welche durch Austritt von OH^2 auf 4 beschränkt werden, daher die Pyrophosphorsäure oder Diphosphorsäure vierbasisch sein muss (vergl. Phosphorsäure S. 156); sie bildet neutrale Salze, wie das vorliegende, und saure Salze, in welchen nur 2 Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind.

Eigenschaften. Das Natriumpyrophosphat liefert ansehnliche monokline Krystalle von nicht unangenehmem Salzgeschmacke, welche bei 0° mit 20, bei 20° mit 9, bei 90° mit 1.3 Teilen Wasser gesättigte Lösungen von alkalischer Reaction geben; Weingeist schlägt das Salz aus denselben nieder.

Wird die durch Essigsäure angesäuerte Auflösung des Tetranatrium-Pyrophosphates mit Alcohol überschichtet, so bilden sich wasserfreie Krystalle von Dinatrium-Pyrophosphat, aus Wasser umkrystallisirt der Formel $P^2O^7H^2Na^2 + 6\,OH^2$ entsprechend. Wasserfrei erhält man dasselbe bei 200° auch aus dem Mononatrium-Orthophosphat $PO^4H^2Na + OH^2$.

Über concentrirter Schwefelsäure, nicht unter gewöhnlichen Umständen an der Luft, verliert das neutrale Salz sein Krystallwasser und zieht es nachher aus der Atmosphäre all-

mählich wieder an. In höherer Temperatur verflüssigt es sich nicht im Krystallwasser, sondern schmilzt erst nach der Entwässerung und erstarrt nach dem Erkalten blätterig krystallinisch. Wird die Auflösung des Salzes angesäuert und gekocht, so geht es rasch in Orthophosphat über, nicht in rein wässeriger Lösung. Doch ist die letztere bei wochenlangem Kochen imstande, dem Glase Alkali zu entziehen und z. B. Trinatrium-Orthophosphat zu liefern:

$$P^2 O^7 Na^4 + Na^2 O = 2 P O^4 Na^3.$$

Die Pyrophosphate des Ammoniums, Natriums, Kaliums sind in Wasser löslich, nicht die übrigen Pyrophosphorsäure-Salze. Diejenigen der Schwermetalle (Ausnahme bei Quecksilberchlorid, § 120), sowie auch die des Aluminiums und Magnesiums unterscheiden sich von den Orthophosphaten höchst auffallend dadurch, dass sie von gesättigten Lösungen der Pyrophosphate der Alkalimetalle, namentlich auch des Natriumpyrophosphates, aufgenommen werden. Derartige Lösungen werden nicht getrübt durch Ammoniak oder alkalische Carbonate, wohl aber durch Ätznatron und Ätzkali, ausgenommen die betreffende mit Alaun dargestellte Lösung. In solchen Auflösungen von Pyrophosphaten wird selbst durch Orthophosphatlösung kein Niederschlag hervorgerufen und die gesättigte Auflösung des Natriumpyrophosphates ist sogar imstande, Orthophosphate aufzulösen, z. B. das in Wasser unlösliche Ammonium-Magnesiumphosphat $PO^4 Mg NH^4 + 6 OH^2$.

Mit neutralem Silbernitrat gibt das Natriumpyrophosphat einen schweren, im Gegensatze zum orthophosphorsauren Silber, *weissen* Niederschlag, während die Flüssigkeit, sofern nicht das Natriumphosphat vorwaltet, neutral ist:

$$P^2 O^7 Na^4 + 4 NO^3 Ag = 4 NO^3 Na + P^2 O^7 Ag^4.$$

Nicht bei 100°, aber in geschlossenem Rohre mit Wasser auf 280° erhitzt, liefert das Silberpyrophosphat Monosilberorthophosphat (in Auflösung) und gelbes Triphosphat:

$$P^2 O^7 Ag^4 + OH^2 = PO^4 H^2 Ag + \underset{\text{gelbes Phosphat.}}{PO^4 Ag^3}.$$

Auch beim Erwärmen mit Natriumorthophosphat wird das Silberpyrophosphat gelb: $3\,P^2O^7Ag^4 + 4\,PO^4HNa^2$
$= P^2O^7Na^4 + 2\,P^2O^7H^2Na^2 + 4\,PO^4Ag^3$.

Essigsäure löst selbst in der Wärme das Silberpyrophosphat nicht auf.

Zersetzt man das Pyrophosphat des Silbers oder Bleies mit Schwefelwasserstoff, so besitzt das Filtrat die Eigenschaften der Pyrophosphorsäure. Es erzeugt z. B. in Chlorcalcium, Chlorbaryum und in Eiweisslösung keine Fällung, in Ammoniummolybdat erst nach längerem Kochen einen gelben Niederschlag.

Prüfung. Im allgemeinen wie die des vorhergehenden Orthophosphates; der Glührückstand des Natriumpyrophosphates muss nahezu 60 pC betragen. Im Glasrohr erhitzt gibt es das Wasser ab, ohne zu schmelzen. Die Auflösung des geglühten und des unveränderten Salzes mit möglichst wenig Silbernitratlösung überschichtet, zeigt eine rein *weisse* Trübung, welche beim Umschütteln wieder verschwindet, sofern ein genügender Überschuss von Pyrophosphat und nicht etwa Chlorsilber vorhanden ist.

Die angesäuerte Auflösung des Pyrophosphates wird durch Baryumsalze gefällt, auch wenn sie frei von Schwefelsäure ist; das in Natriumpyrophosphat sehr wenig lösliche pyrophosphorsaure Baryum verschwindet erst wieder beim Erwärmen mit viel Salpetersäure oder Salzsäure, nicht durch Essigsäure. Kupfervitriol erzeugt in der Auflösung des Pyrophosphates einen weissen Niederschlag, welcher sich im Überschusse der ersteren leicht mit blauer Farbe auflöst und auch beim Kochen nicht wieder herausfällt; setzt man der siedenden Flüssigkeit Traubenzucker zu, so scheidet sich Kupferoxydul ab, was in der Kälte nicht der Fall ist. Diese Eigentümlichkeiten zeigen sich, wie aus den oben erwähnten Thatsachen hervorgeht, auch dann noch, wenn das Pyrophosphat sehr stark mit Orthophosphat verunreinigt ist. Um auf dieses zu prüfen, zerreibt man das Präparat und zieht es wiederholt mit einer zur Auflösung

bei weitem nicht hinlänglichen Menge Wasser aus. Diese Flüssigkeit (a) wird reicher an Orthophosphat sein als der zurückgebliebene Anteil des Salzes. Von letzterem löst man nun etwas in Wasser auf, setzt Silbernitrat zu, giesst die Flüssigkeit weg und kocht den weissen Niederschlag von Silberpyrophosphat mit der Lösung (a), wodurch er gelb wird, sofern erhebliche Mengen Orthophosphat vorhanden waren. Bei noch stärkerem Gehalte an letzterem wird die Flüssigkeit (a) mit wenig Silberlösung überschichtet, zwar wohl noch im ersten Augenblicke einen weissen Niederschlag geben, der beim Umschütteln verschwindet. Dafür tritt aber, namentlich beim Erwärmen, gelbes Silberorthophosphat auf. Geringe Mengen Natriumorthophosphat werden aber auch hier durch das Pyrophosphat verdeckt. Da mit Silbernitrat betupfte Krystalle des ersteren sich gelb färben, so können auch wohl einzelne Orthophosphatkrystalle in einem Gemenge durch dieses Mittel, wie auch an ihrer Schmelzbarkeit bei 40° erkannt werden.

Geschichte. Nachdem MARGGRAF 1746 die gelbe Farbe des Silberorthophosphates hervorgehoben hatte, zeigte CLARK 1828, dass die Auflösung des geglühten Natriumphosphates mit Silber einen weissen Niederschlag gebe (vergl. Geschichte der Phosphorsäure) und stellte das obige Salz dar.

§ 75. Borax. — Natrium boricum.

Vorkommen. Borax findet sich reichlich in vielen Salzlagerstätten, besonders im Bereiche vulcanischer Thätigkeit, z. B. krystallisirt, unter dem Namen *Tinkal*, *Tankar* oder *Tinkar*, sehr weit verbreitet durch das tibetanische Seegebiet, sowohl im nordwestlichsten Teile, Ladak (mächtige Ausscheidung zahlreicher Thermen in Dera Puga, 33° nördl. Br. und 78° 25′ östl. von Greenwich), als auch im Osten und Nordosten des Hochlandes von Tibet, besonders am See von Bul Tsho, nördlich vom Tengri-Nor. 1881 ist auch in Nepal Tinkal gefunden worden und ferner besitzt die Westprovinz Chinas, Sze-tschuen, gleichfalls Boraxlager.

Um die Verwitterung und das Zerbröckeln der Krystalle zu verhindern, setzen die tibetanischen Sammler denselben Fett zu, wovon die Ware in Indien zum Teil wieder befreit wird. Aus Tibet wird dieselbe in Säcken, welche zu je 2 von Schafen und Ziegen über die bis gegen 5000 m hohen Pässe des Himalaya getragen werden, nach Moradabad in Rohilkand und von da zu Wasser nach Calcutta gebracht. Ungeachtet der „Soffioni“, welche auch in Tibet nicht fehlen, pflegt in diesen Gegenden nicht soviel freie Borsäure aufzutreten wie in Toscana (vergl. S. 181), weil in Tibet auch Lager von Natriumcarbonat häufig vorkommen.

Das Wasser der algerischen Salzseen, sowie des Urmia-Sees im Nordwesten Persiens enthält Borax; auch Ceylon hat dergleichen aufzuweisen.

In den regenarmen Steppen Nevadas und Californiens wittert hier und da in der Nähe der Salzseen Borax und *Boronatrocalcit* massenhaft aus. Letzterer, ein wechselndes. krystallwasserreiches Gemenge von Borax und Calciumborat, vielleicht in reinstem Zustande die Verbindung

$$(B^4O^7)^3 Ca^2 Na^2 + 18 OH^2$$

mit 45 pC B^2O^3 oder 81 pC $B(OH)^3$ darstellend, scheint durch Einwirkung von Borax auf Gyps zu entstehen, oft wohl ebenfalls infolge vulcanischer Einflüsse, zum Teil ohne diese auf nassem Wege.

Auch Südamerica besitzt an der Grenze der Salpeterfelder (S. 264) der Pampa de Tamarugal grosse Mengen von Boronatrocalcit in krystallinischen Knollen, dort *Tiza* genannt; in Tibet fehlt dieses Mineral.

Darstellung. Aus dem erwähnten Rohmaterial wird sowohl in Tibet als in Californien durch Auslesen Borax gewonnen, welcher, obgleich ziemlich unrein, zu technischen Zwecken zum Teil unmittelbar dienlich ist. Durch Umkrystallisiren desselben und durch Eindampfen des Wassers der californischen Lagoni werden grosse Mengen Borax erhalten. Je nach den Preisverhältnissen verarbeitet man auch zeitweise den Boronatrocalcit und Stassfurtit (S. 183) auf Borax.

Dieses kann durch Zerlegung vermittelst Soda oder Ätznatron auf trockenem oder nassem Wege geschehen, oder auch, indem man die dem Calciumborat genau entsprechende Menge Schwefelsäure zusetzt und die vom Gyps abgezogene Flüssigkeit mit Soda neutralisirt. An Wasser gibt der Boronatrocalcit selbst bei Siedhitze wenig Borax ab.

Die grössten Mengen Borax werden mit toscanischer Borsäure dargestellt, indem man sie, wie in England, mit Soda schmilzt und die Masse in Wasser löst, oder indem man (in Frankreich) die Borsäure in siedende Sodalösung einträgt. Das als Borat die rohe Säure verunreinigende Ammoniak, welches bei diesen Zersetzungen frei wird, fängt man in Schwefelsäure auf. In Hamburg verarbeitet man chilenischen Boronatrocalcit.

Zum pharmaceutischen Gebrauche muss der Borax umkrystallisirt werden.

Zusammensetzung.

4 B	44			oder			
7 O	112	202	52.9	$2\,B^2O^3$	140	36.7	
2 Na	46			Na^2O	62	16.2	
$10\,OH^2$		180	47.1	$10\,OH^2$	180	47.1	
$B^4O^7Na^2 + 10\,OH^2$		382	100.0		382	100.0	

Der Borax, das beständigste, am leichtesten entstehende Natriumborat, ist das Salz einer bei Borsäure (S. 186) angeführten, nicht darstellbaren Polyborsäure, der Tetraborsäure $B^4O^7H^2$.

Durch Glühen von Natron oder trockenem Natriumcarbonat mit Borax und Auflösen der Masse in wenig Wasser, oder durch Einkochen einer mit Ätznatron versetzten Boraxlösung bis zur Syrupsconsistenz erhält man trikline Krystalle des Salzes $BO^2Na + 4\,OH^2$. Das auf trockenem Wege in krystallinischem Zustande erhaltene Borat BO^3Na^3 liefert beim Auflösen in Wasser das gleiche Salz $BO^2Na + 4\,OH^2$.

Eigenschaften. Der Borax bildet grosse monokline Säulen, von welchen einzelne aus dem Tinkal von Nepal über 100 g wiegen;

Californien hat Boraxkrystalle von 17 cm Länge und 7 cm Dicke aufzuweisen.

Der Borax, von 1.72 spec. Gew., ist kaum weicher als Steinsalz und trübt sich an trockener Luft. Doch beschränkt sich die Verwitterung auf die Oberfläche; über Schwefelsäure verlieren die Krystalle in 8 Tagen nur ein Viertel ihres Wassergehaltes und in 3/4 Jahren sehr allmählich die Hälfte. Zur Auflösung, welche ohne merkliche Temperaturänderung erfolgt, bedarf der Borax 35 Teile Wasser von 0°, 17 Teile bei 15°, 12.4 bei 20°, und nur die Hälfte seines Gewichtes bei 100°. Die Lösungen schmecken und reagiren alkalisch, zeigen jedoch in letzterer Hinsicht Abweichungen vom Verhalten der alkalischen Hydroxyde und Carbonate. Wässerige oder weingeistige Tinctur der Blumen von Malva arborea z. B. wird durch Ätzlauge, Soda oder Ammoniak grün, durch Borax aber nur grünlich roth; erst bei starker Verdünnung der Boraxlösung bewirkt sie eine mehr grünliche Färbung des Malvenauszuges. Nach dem Ansäuern zeigt Borax das bei Borsäure (S. 185) angegebene Verhalten zu Curcuma und Lackmus.

Wird Boraxlösung abgedampft, bis sich eine auch nach dem Umrühren nicht mehr verschwindende Salzhaut bildet, hierauf in ein auf 60 bis 80° erwärmtes Gefäss gegossen und während eines Tages bei ganz allmählich auf 60° sinkender Temperatur ruhig stehend erhalten, so findet man nach dem Durchstechen der Salzkruste und Abgiessen der Mutterlauge Krystalle der Verbindung $B^4O^7Na^2 + 5\,OH^2$, mit 30 pC Krystallwasser. Dieselben gehören dem hexagonalen System an, sehen aber regulären Octaëdern so ähnlich, dass sie früher als *octaëdrischer Borax* bezeichnet wurden. Sie sind härter und schwerer als der gewöhnliche Borax, springen nicht beim Erwärmen, blähen sich in der Hitze weniger auf und sind daher zum technischen Gebrauche, z. B. beim Löten, zweckmässiger, pflegen aber im Handel nicht vorzukommen, obschon sie fabrikmässig leicht dargestellt werden können. Bei 100° getrockneter gewöhnlicher Borax leistet in den meisten Fällen die gleichen Dienste.

An warmer trockener Luft, besonders im Sonnenscheine, verwittern die Krystalle des rhombischen Boraxes, nehmen jedoch aus feuchter Luft 5 OH^2 auf. Die Auflösung, aus welcher der sogenannte octaëdrische, richtiger *rhomboëdrische Borax* angeschossen ist, liefert bei Abkühlung unter 60° Krystalle des zehnfach gewässerten Salzes.

Rasch erhitzt zerspringt der Borax, gibt unter Aufblähung, ohne sich zu verflüssigen, Wasser ab, wird schwammig, in noch höherer Temperatur zähflüssig und stellt zuletzt eine nach dem Erkalten amorph bleibende Masse von 2.37 sp. Gew. dar. Dieses „*Boraxglas*“ ist so hart, dass es Flusspat und manche Glassorten mit Leichtigkeit ritzt; es zieht aus der Luft sehr langsam 10 Mol. Wasser an und löst sich in Wasser träge und ohne Temperaturveränderung auf. Das Boraxglas besitzt die in der Technik und der Lötrohranalyse wertvolle Fähigkeit, Metalloxyde (zum Teil mit bezeichnenden Färbungen) aufzulösen. Überschichtet man Natrium in einem Glasrohre mit gepulvertem Boraxglase, so wird die Mischung beim Erhitzen in der einfachen Gasflamme durch reducirtes Bor schwarz oder gelb, ebenso wirkt roter Phosphor, den man mit Boraxglas innig gemengt mässiger Glühhitze aussetzt.

Entwässertes Glycerin nimmt bei 80° sein gleiches Gewicht Borax auf und lässt ihn nur langsam wieder zum Teil auskrystallisiren. In Alcohol ist der Borax nicht löslich; versetzt man seine gesättigte wässerige Lösung mit Weingeist, bis eben eine Trübung einzutreten beginnt, so schiesst der Borax in den gewöhnlichen, wohl ausgebildeten Formen des monoklinen Systems an. Dieses findet nicht statt, wenn man die Boraxauflösung vorher mit einer Säure neutralisirt oder übersättigt, deren Natriumsalz in Weingeist löslich ist. Die entsprechende Menge Borsäure, welche hierbei in Freiheit gesetzt wird, bleibt in dem verdünnten Weingeiste gelöst und verhindert die Abscheidung von Borat.

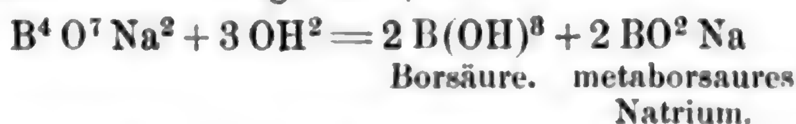
Ihrer alkalischen Beschaffenheit halber vermag die wässerige, gesättigte Boraxlösung Substanzen reichlich aufzunehmen, welche sich mit Natrium zu verbinden geneigt sind, wie z. B.

Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Jod, Brom, arsenige Säure, Salicylsäure. Beim Erhitzen derartiger Lösungen bemächtigt sich die Borsäure wieder des ihr vorübergehend entzogenen Natriums, so dass man beim Eindampfen Borax erhält, sofern die betreffende Substanz flüchtig genug ist.

Magnesiumsulfat gibt in der Kälte eine klare Mischung mit überschüssiger Boraxlösung; beim Kochen scheidet sich Magnesiumhydroxyd ab, weil infolge teilweiser Zerlegung des Boraxes Natriumhydroxyd zur Wirkung gelangt. In der Kälte wird diese aufgehoben und die Flüssigkeit klärt sich alsdann wieder. Wenn man das Magnesiumsulfat dem Borax gegenüber vorwalten lässt, so erfolgt selbst bei höherer Temperatur keine Fällung. Boraxlösung vermag in der Kälte, nicht in der Wärme, Magnesiumcarbonat aufzulösen.

In Chlorbaryum und Baryumnitrat erzeugt Borax einen Niederschlag, welcher besonders in der Wärme von reichlicher zugesetztem Baryumsalze wieder aufgelöst wird. Ähnliches Verhalten zeigt der Borax auch den Calciumsalzen gegenüber.

Diese Erscheinungen sind bedingt durch den Zerfall des Boraxes, welcher unter manigfachen Umständen in Borsäure und Alkali oder neue, diesem letztern ähnlich wirkende alkalireichere Metaborate zerlegt wird, z. B.:



$$B^4O^7Na^2 + 3\,OH^2 = \underset{\text{Borsäure.}}{2\,B(OH)^3} + \underset{\text{metaborsaures Natrium.}}{2\,BO^2Na}$$

$$B^4O^7Na^2 + 7\,OH^2 = 4\,B(OH)^3 + 2\,NaOH.$$

Da die Borsäure in Weingeist reichlicher löslich ist, als in Wasser, so wird dieser Zerfall des Boraxes durch Verdünnung seiner wässerigen Auflösung mit Weingeist sehr befördert. Versetzt man gesättigte wässerige Boraxlösung mit ein wenig Lackmustinctur und färbt die Flüssigkeit durch die eben hinreichende Menge Borsäure oder Essigsäure deutlich rot, so tritt auf Zusatz von Weingeist wieder die blaue Farbe auf. Boraxlösung, welche durch Lackmus blau gefärbt, hierauf bis zur eben beginnenden Rötung mit Borsäure versetzt und erwärmt wird, nimmt blaue Farbe an und geht in der

Kälte wieder in rot zurück. Ähnliches Verhalten zeigen auch gewisse zwar neutrale, aber doch auf Lackmus alkalisch wirkende Salze, wie z. B. das Natriumacetat. Sogar Glycerin oder Mannit, welche man concentrirter Boraxlösung beifügt, machen diese sauer, aber bei Verdünnung mit Wasser nimmt die Flüssigkeit wieder alkalische Reaction an.

Silbernitrat wird durch Borsäure nicht verändert; löst man aber Borax in 30 Teilen Wasser auf und lässt zu einem Kubikcentimeter der Flüssigkeit einen Tropfen neutraler Silberlösung (1.70 Nitrat in 100 Wasser) treten, so scheidet sich weisses Silberborat aus, das sich beim Umschütteln wieder auflöst, selbst ein zweiter Tropfen kann noch ohne bleibende Trübung zugesetzt werden, indem die Flüssigkeit sich jedenfalls bei sehr vorsichtiger Erwärmung auf ungefähr 60° klärt. Bringt man sie in die Gasflamme, so tritt beim Aufkochen eine starke Trübung ein, das gelöste Silberborat wird unter Abscheidung von Silberoxyd zersetzt. Im durchfallenden Lichte erscheint die Flüssigkeit blau, im auffallenden braun, solange nämlich das Silberoxyd noch darin schwebt. Fügt man zu der Boraxlösung sofort mehrere Tropfen Silbernitrat und filtrirt den weissen Niederschlag ab, so erhält man eine vollkommen klare Flüssigkeit, in welcher beim Aufkochen auch wieder alkalische Reaction zur Geltung kommt und Abscheidung von Silberoxyd aus der geringen Menge des in der Lösung enthaltenen Silberborates bewirkt. Beim Erkalten löst sich dasselbe nicht wieder auf. Es versteht sich, dass hingegen durch wenig Borax aus überschüssigem Silbernitrat kein Silberoxyd gefällt wird.

Die alkalische Wirkung der Boraxlösung wird also durch die Wärme sowie durch Verdünnung mit Weingeist und Wasser erhöht, was der alkalimetrischen Bestimmung des Boraxes durch Titriren im Wege steht.

In manchen Fällen bleibt diese Alkalinität sehr schwach, so wird z. B. Milchzucker durch siedende gesättigte Boraxlösung nicht braun gefärbt, und Wismuttartrat, das man der

Mischung beifügt, wird nicht reducirt, während beides eintritt, wenn man den Borax durch Soda ersetzt.

Prüfung. Die Gegenwart der Borsäure wird mittelst der bei derselben erwähnten Reactionen erwiesen; nach Ausfällung der Borsäure durch überschüssige Salzsäure dampft man im Wasserbade zur Trockne ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, dampft nochmals ein und wiederholt dieses Verfahren, bis alle freie Salzsäure verjagt ist. Hierauf bestimmt man in der Auflösung das durch Natrium gebundene Chlor. 382 Teile Borax nehmen in dieser Weise 71 Teile Chlor auf; liefert die Chlorbestimmung hiermit in genügendem Einklange stehende Zahlen, so liegt darin die beste Gewähr für die Reinheit des Salzes. Zur Bestätigung dient die Bestimmung des Wassergehaltes, welche auch mit Rücksicht auf den rhomboëdrischen Borax (S. 280) auszuführen ist. Der grössern Gleichmässigkeit wegen ist dieser letztere vom pharmaceutischen Gebrauche auszuschliessen.

Um den Wassergehalt zu beurteilen, genügt es, eine gewogene Menge Boraxkrystalle, ungefähr 2 g, während eines Tages im Wasserbade zu trocknen. Bei richtiger Beschaffenheit verlieren sie, ohne beträchtlich zusammenzusintern, rasch *die Hälfte ihres Wassers;* erst bei 130° steigt nach mehreren Tagen die Gewichtsabnahme allmählich auf 37 pC. Der rhomboëdrische Borax gibt im Wasserbade kaum einige wenige Procente ab, bei 130° nur sehr langsam ungefähr 20 pC.

Um den gesamten Wassergehalt zu bestimmen, trocknet man 1 g Borax im Wasserbade und trägt ihn nach und nach in einen geräumigen, bedeckten Platintiegel, den man jedesmal bis zum Schmelzen des Boraxes erhitzt, so dass zuletzt die ganze Menge in ruhigen Fluss gelangt.

Die Abwesenheit der Schwefelsäure, Salzsäure und Kohlensäure wird nach Zusatz von Salpetersäure zu der wässerigen Boraxlösung dargethan und letztere endlich auf Salpetersäure

und Phosphorsäure geprüft. Mischt sich die gesättigte Boraxlösung in der Kälte klar mit Magnesiumsulfat, so ist Phosphorsäure schon ausgeschlossen.

Auf Kalium kann aus den bei Boraxweinstein (§ 86) ersichtlichen Gründen nicht sogleich durch Weinsäure geprüft werden. Man muss sich dazu des Platinchlorids bedienen oder die Boraxlösung mit Salzsäure wiederholt eindampfen, dem Rückstande mit Weingeist die Borsäure entziehen und endlich das Chlornatrium in Wasser gelöst mit Weinsäure prüfen.

Ist der Borax, wie so häufig, durch organische Substanzen verunreinigt, so erhält man beim Umkrystallisiren eine braune Mutterlauge, welche nach dem Eindampfen gefärbten Borax hinterlässt, der sich in der Glühhitze schwärzt.

Geschichte. Das vermutlich aus der griechischen in die arabische Sprache übergegangene, nicht erklärte Wort Borax oder Baurach wurde, wie es scheint, von den arabischen Chemikern des frühern Mittelalters mehreren in der Natur vorkommenden krystallisirten Salzen beigelegt, z. B. ausser unserem heutigen Borax auch wohl der Soda, dem Salpeter und Salmiak. Doch gebrauchten die arabischen Goldschmiede des X. Jahrhunderts „Tencar“ beim Schmelzen des Goldes, und gewiss ist nicht zu bezweifeln, dass unter dem Namen Borax der Tinkal aus Hochasien im XII. Jahrhundert durch die Venetianer nach Europa kam und dass der z. B. bei Basilius Valentinus im XV. Jahrhundert genannte *Venetianische Borax* raffinirter Tinkal war. Die Venetianer beseitigten die oben schon erwähnten Unreinigkeiten des Boraxes durch Glühen desselben für sich oder mit Salpeter, oder auch wohl durch Kochen des Tinkals mit Kalkmilch. Zu Anfang des XVI. Jahrhunderts, vermutlich schon früher, wurde auch in Antwerpen Tinkal raffinirt. 1748 zeigte Baron (s. Geschichte der Borsäure), wie der Borax aus seinen Bestandteilen zusammengesetzt werden könne, aber die erste Fabrik zur Darstellung desselben, aus toscanischer Borsäure, wurde erst 1815 durch Payen und Costa in Paris errichtet.

§ 76. Mononatriumcarbonat. Saures kohlensaures Natrium. — Natrium bicarbonicum.

Vorkommen. Die an Kohlensäure reichen Mineralquellen (Säuerlinge) pflegen dieses Salz, doch höchstens bis zu ungefähr $^1/_2$ pC, zu enthalten. Zu den berühmtesten gehört das Wasser von Vichy im nördlichen Teile des vulcanischen Gebietes der Auvergne und dasjenige von Bilin im nordwestlichen Böhmen. $^3/_5$ des Abdampfungsrückstandes des Biliner Wassers bestehen aus $CO^3 Na^2$.

Bildung. Das Mononatriumcarbonat, auch doppelt kohlensaures Natrium, primäres Natriumcarbonat oder *Bicarbonat* genannt, entsteht leicht aus den andern Natriumcarbonaten durch Aufnahme von Kohlendioxyd bei Gegenwart von Wasser. Löst man z. B. Soda in 2 Teilen kalten Wassers und bringt damit, ohne zu schütteln, eine wässerige Säure zusammen, so entweicht nur ein Teil des Kohlendioxydes und der andere verbindet sich mit dem Dinatriumsalze und krystallisirt als Mononatriumçarbonat, welches weniger löslich ist.

Aus Chlornatrium bildet sich $CO^3 HNa$ ebenfalls, wenn die Lösung des ersteren, besonders unter höherem Drucke, mit Kohlendioxyd und den Carbonaten von Ammonium, Kalium, Calcium oder Magnesium behandelt wird. (Vergl. § 77, S. 291.)

Darstellung. Man bringt grosse Stücke Soda in Kästen, welche mit Blei ausgeschlagen und mit einem Siebboden versehen sind und führt Kohlendioxyd in die Räume. Das letztere wird durch Zersetzung von Kalkstein, Dolomit oder Magnesit gewonnen, auch benutzt man, wo möglich, Kohlendioxyd, welches sich beim Gärungsprocesse entwickelt oder dem Erdinnern entströmt. Dasselbe wird unter Erhitzung aufgenommen und das in Freiheit gesetzte Krystallwasser fliesst als gesättigte, leicht wieder zu verwertende Sodalösung ab; mit derselben auch, nebst einer geringen Menge des Mononatriumcarbonates, diejenigen Salze, welche in der Soda neben dem Natriumcarbonat vorhanden gewesen sein mochten. Das Mononatrium-

carbonat wird schliesslich im Kohlendioxydstrom bei 40° getrocknet.

Der Verbrauch dieses Salzes beschränkt sich wesentlich auf die Pharmacie, so dass es im Vergleiche zur Soda nur in verschwindender Menge dargestellt wird.

Zusammensetzung.

CO^3	60	71.4	oder (a)		
Na	23	27.4	NaOH	40	47.6
H	1	1.2	CO^2	44	52.4
CO^3HNa	84	100.0		84	100.0

(b)			(c)		
CO^3Na^2	106	63.1	Na^2O	62	36.9
CO^3H^2	62	36.9	$2CO^2$	88	52.4
			OH^2	18	10.7
$2CO^3HNa$	168	100.0		168	100.0

Vergleicht man dieses Salz mit dem in der Soda vorhandenen Carbonat CO^3Na^2, so kann man ja wohl sagen, dass das erstere, im Verhältnisse zu dem Natrium, doppelt soviel Kohlensäure enthalte; daher die Bezeichnung *Bicarbonat.* Es ist aber zutreffender, von der Säure ausgehend, das letztere Salz *Mononatriumcarbonat* und die Soda *Dinatriumcarbonat* zu benennen.

Eigenschaften. Wenn eine Auflösung von Soda im fünffachen Gewichte Wasser in der Kälte nach und nach mit Säure, z. B. Salzsäure versetzt wird, indem man das Aufbrausen möglichst beschränkt, so erhält man grosse monokline Tafeln. In grösserem Masstabe dargestellt, bildet das Salz meist kleine Krystalle von 2.22 spec. Gewicht bei 16°, ist also erheblich dichter als die Soda. Es schmeckt und reagirt schwach alkalisch, verändert jedoch z. B. Curcuma nicht, geht aber allmählich, besonders wenn es in gepulvertem Zustande ausgebreitet wird, in das S. 290 erwähnte Pyrocarbonat oder Sesquicarbonat über, dessen natürliche Ablagerungen in solcher Art entstanden sein mögen.

Erwärmt man das gepulverte Mononatriumcarbonat in einem Luftstrome auf 100°, so verliert es sehr bald 36.9 pC

Kohlendioxyd und Wasser, entsprechend der obigen Berechnung nach (b). Feuchtes Salz erleidet noch leichter, selbst in der Kälte allmählich diese Umwandlung in Dinatriumcarbonat und die Auflösung gibt, besonders in der Wärme, sehr leicht Kohlendioxyd ab. Eine Auflösung des Mononatriumcarbonates, welche man mit Kohlendioxyd sättigt, um sicher zu sein, dass nur CO^3HNa und keine Spur CO^3Na^2 vorhanden ist, färbt sich auf Zusatz von Phenolphtaleïn nicht rot. Dieses tritt aber ein, sobald man die Auflösung einige Stunden im offenen Glase stehen lässt.

Das Mononatriumcarbonat verhält sich zu gepulvertem Magnesium wie oben, § 50, S. 191, erwähnt:

$$4\,CO^3HNa + Mg = OH^2 + CO^3Mg + 2\,CO^3Na^2 + 2\,H + CO^2.$$

Die Auflösung des Salzes kann also mit Bezug auf das Magnesium betrachtet werden als CO^3Na^2 gelöst in CO^3H^2; nimmt man hier freie Kohlensäure an, so ist auch begreiflich, dass Phenolphtaleïnpapier durch das mit Kohlensäure gesättigte Carbonat nicht gerötet wird.

Bei 0° löst sich das Mononatriumcarbonat in 14.5 Teilen Wasser, bei 15° in 11.3, bei 50° in 6.9, wobei sich jedoch schon Dinatriumcarbonat beimengt, indem sich Kohlensäure selbst bei 14° zu entwickeln beginnt. Man muss also sagen, dass ein wirklich nur aus CO^3HNa bestehendes Präparat in der Praxis gar nicht haltbar ist.

Die Auflösung des Bicarbonates verhält sich in mehrfacher Hinsicht anders als die der Soda. Magnesiumsalze z. B. werden durch letztere sogleich, durch Sesquicarbonat (Pyrocarbonat) erst nach einiger Zeit, durch die Lösung des Bicarbonates in der Kälte gar nicht gefällt. Metallisches Magnesium wird von dem Bicarbonat in wässeriger Lösung sehr lebhaft angegriffen, nicht aber von dem neutralen Carbonat (Soda). Calomel kann mit Mononatriumcarbonat in concentrirter Lösung übergossen werden, ohne sich zu schwärzen, aber eine geringe Menge Dinatriumcarbonat ruft die Schwärzung hervor.

Giesst man Sublimatlösung zu Dinatriumcarbonat (Sodalösung), so tritt keineswegs die zunächst zu erwartende Reaction $HgCl^2 + CO^3Na^2 = 2NaCl + CO^3Hg$ ein, weil das Quecksilbercarbonat von dieser Formel nicht besteht; man erhält vielmehr anfangs einen Niederschlag von gelbem Quecksilberoxyd und die durch Chlor verdrängte Kohlensäure gibt zur Bildung von Mononatriumcarbonat Veranlassung. Giesst man Sodalösung in überschüssige Sublimatlösung, so mischt sich dem Oxyd Quecksilberchlorid bei. — Wenn aber Sublimatlösung zu Monocarbonatlösung gegeben wird, so entsteht zuerst eine weissliche Trübung von basischem Quecksilbercarbonat und blassgelblichem Oxychlorid $HgOHgCl^2$. Aber nach einigen Minuten beginnt die Kohlensäure sich von dem Niederschlage zu trennen, so dass dieser reicher an Oxyd wird und sich auch mehr und mehr der gelben Farbe des Oxydes nähert. Der Verlauf dieses Überganges von der weissen Trübung zu gelben oder gelbroten Niederschlägen ist abhängig von der Concentration der betreffenden Lösungen, von ihrer Temperatur, von der Art und Weise, wie man sie zusammenbringt, sogar von der absoluten Menge, in welcher man Quecksilberchlorid und das Mononatriumcarbonat aufeinander einwirken lässt. Wenige Procente Dinatriumcarbonat, welche dem Mononatriumcarbonat beigemengt sind, haben schon das Ausbleiben der weissen Trübung oder die sofortige Färbung des Niederschlages zur Folge. Daher lässt sich das Verhalten der bei 15° hergestellten Auflösung des Mononatriumcarbonates zu Sublimat zur Prüfung des ersteren auf einen Gehalt an CO^3Na^2 verwerten. Man muss aber hierbei die Proben unter sehr genauer Beachtung aller Umstände ausführen, um vergleichbare Ergebnisse zu erlangen. Auch sind diese nur dann brauchbar, wenn die Ware nicht mit andern Salzen verunreinigt ist.

Prüfung. Diese ist zunächst auf die bei der Soda, S. 304, erwähnten Verunreinigungen zu richten, wobei namentlich auch Abwesenheit von Chlornatrium, sowie von Ammoniak zu fordern ist. Man erwärmt hierauf das Salz sehr langsam zu gelinder Glühhitze; um den Gewichtsverlust zu bestimmen, welcher,

wie schon erwähnt, 36.9 pC betragen müsste, wenn das Bicarbonat völlig rein von Soda oder Sesquicarbonat ist. Im kleinen Masstabe lässt sich letzteres wohl erreichen, wenn Krystalle des Bicarbonates rasch mit Weingeist abgewaschen und sogleich nach dem Abdunsten des Alcohols untersucht werden. Bei der Neigung des Kohlendioxydes, aus dem Salze zu entweichen, ist es aber begreiflich, dass der Glührückstand des fabrikmässig bereiteten Präparates höher ausfallen wird, da sich unvermeidlich durch Abdunstung der Kohlensäure Spuren von Dinatriumcarbonat bilden. Dieses beträgt nicht leicht weniger als 3 pC, eine Menge, welche der Verwendbarkeit des Salzes in der Pharmacie keinen Eintrag thut. Zu verwerfen ist nur eine Ware mit höherem Gehalte. Durch empirische Versuche ist festgestellt, dass ein solcher von mehr als 3 pC sich in folgender Weise erkennen lässt. Man löst 2 g des zu prüfenden Bicarbonates durch Einsenken in 30 g kalten Wassers, ohne zu schütteln, in einem verschlossenen Glase auf und giesst die Flüssigkeit zu einer klaren, kalten Auflösung von 0.25 g Sublimat in ccm Wasser, worauf in den nächsten drei Minuten nur eine weissliche Trübung, nicht aber ein roter Absatz erscheinen darf. Letzterer würde durch einen Sodagehalt der Ware von mehr als 3 pC sogleich hervorgerufen werden. Da, wie oben angedeutet, das Entweichen des Kohlendioxydes die Bildung oxydreicher, also gefärbter Verbindungen zur Folge hat, so wird umgekehrt ein kohlensäurereiches Wasser einen weissen Niederschlag länger erhalten. Man darf daher die Prüfung vermittelst Sublimatlösung nur mit Hülfe ausgekochten, kohlensäurefreien Wassers ausführen. Auch die Gegenwart von Chlornatrium müsste zu Täuschungen führen, weil dadurch die Entstehung gelber oder roter Niederschläge verhindert wird.

Einen weitern Anhaltspunct zur Beurteilung des Bicarbonates gewährt die Bestimmung seines Kohlendioxydgehaltes durch Zersetzung einer gewogenen Menge in einem dazu geeigneten Apparate oder auch nach der bei Kalium carbonicum angegebenen Methode mit Kaliumdichromat im Tiegel. Der Gewichts-

verlust soll, im ersteren Falle, nach der S. 286 aufgestellten Berechnung (a) 52.4 pC betragen, wird aber aus den eben erörterten Gründen diese Zahl nicht leicht erreichen. Im zweiten Falle werden, nach Rechnung (c), an CO^2 und Wasser 63.1 pC ausgetrieben.

Auf Thiosulfat ist das Mononatriumcarbonat zu prüfen, wie bei Soda erwähnt.

Ein sonst richtig beschaffenes Salz, das die Sublimatprobe nicht aushält, kann durch Befeuchten mit kohlensäurereichem Wasser, Auswaschen mit Weingeist und rasches Trocknen zwischen Papier bei 17 bis 20° verbessert werden.

Geschichte. Das Mononatriumcarbonat ist 1801 von Valentin Rose dem Jüngern entdeckt worden; er gab an, es sei zusammengesetzt aus 37 pC Natron, 49 Kohlensäure und 14 Wasser.

§ 77. Dinatriumcarbonat. — Natrium carbonicum.

Vorkommen. Natriumcarbonat kommt in sehr vielen Mineralwassern vor, meist wohl in Form von Monocarbonat. Unter günstigen Umständen wittert Natriumcarbonat auch an Mauern und am Boden aus; in regenarmen Gegenden finden sich ansehnliche Efflorescenzen desselben. So z. B. in der argentinischen Provinz Catamarca am Ostabhange der Cordilleren unter dem Namen *Ccollpa* das Carbonat $CO^3 Na^2 + 3 OH^2$, in Mexico das *Urao*

$$CO^3 H Na + CO^3 Na^2 + 2 OH^2 = (CO^3)^2 H Na^3 + 2 OH^2.$$

Die *Trona* (Natron) im Wadi Natrûn, an einem ehemaligen Nilarme, nordwestlich von Cairo, und viele ähnliche Ablagerungen bei Szegedin in Ungarn, in Tibet, in Ostindien, in Fezzan und Bornu in Centralafrica, in Californien, in Wyoming werden an Ort und Stelle zum Waschen benutzt. Diese Salze sind aufzufassen als Gemenge von Mononatriumcarbonat mit Dinatriumcarbonat, deren Wassergehalt wenig beständig ist. Ein solches Salz, z. B. $(CO^3 H Na)^2 CO^3 Na^2 + 2 OH^2 = C^3 O^8 Na^4 + 3 OH^2$

lässt sich auch ableiten von der § 50, S. 192 erwähnten Polykohlensäure oder Pyrokohlensäure $C^3O^8H^4$.

In der Pflanzenwelt ist das Kalium bei weitem mehr verbreitet, als das Natrium, aber gewisse Pflanzen, besonders solche aus der Familie der Chenopodiaceen, welche in der Nähe des Meeres wachsen, besitzen die Fähigkeit, sich Chlornatrium anzueignen und in Salze organischer Säuren zu verwandeln. Die Asche derartiger Kräuter ist oft sogar reicher an Natron als diejenige der grossen Meerestange (S. 14) und wurde früher an den atlantischen Küsten Europas und in den Mittelmeerländern, besonders unter den Namen *Barrilla*, *Salicor* und *Blanquette*, in einiger Menge dargestellt, jetzt in untergeordnetem Masstabe höchstens noch in Sardinien, Marocco, in den Salzsteppen Syriens und Mittelasiens, welche auf ungeheuren Strecken ebenfalls mit jener Chenopodiaceenflora bedeckt sind.

Auf dieses in der Natur vorhandene oder in einfachster Weise aus der Pflanzenwelt zu gewinnende Natriumcarbonat war die Industrie bis zu Ende des vorigen Jahrhunderts angewiesen. Der damals beginnende Aufschwung der chemischen Gewerbe machte eine reichlichere Beschaffung von Soda zur Notwendigkeit und die Einführung des von Leblanc zu diesem Zwecke erdachten Verfahrens brachte ihrerseits eine mächtige Förderung der chemischen Fabrication mit sich.

A. *Ammoniak-Soda.*

Darstellung. Die Umwandlung des Natriumchlorids oder auch anderer Natriumsalze in Carbonat lässt sich erreichen durch Sättigung der Salzlösung mit Ammoniak; ist die durch die Aufnahme des Gases erhitzte Flüssigkeit gekühlt, so leitet man Kohlendioxyd ein, wodurch Ammoniumcarbonat entsteht, welches aber alsbald die Abscheidung von Mononatriumcarbonat veranlasst, während das entsprechende Ammoniumsalz in Lösung bleibt, z. B.: $CO^3H(NH^4) + NaCl = NH^4Cl + CO^3HNa$
Salmiak. Mononatriumcarbonat.

Das Mononatriumcarbonat wird gekocht oder geglüht, um Soda und Kohlensäure zu liefern, welche letztere immer wieder in obiger Weise verwertet wird. Aus der Mutterlauge lässt man das unangegriffene Kochsalz möglichst vollständig krystallisiren, führt es gleichfalls wieder in den Kreis der Fabrication zurück und gewinnt weiterhin aus der Lösung den Salmiak oder verarbeitet jene auf Ammoniak.

Die Durchführung der sehr einfachen, diesem *Ammoniak-Soda-Processe* zu Grunde liegenden Reaction stösst jedoch auf mancherlei Schwierigkeiten; nicht die geringste ist die Notwendigkeit, mit vorzüglich schliessenden Apparaten zu arbeiten, um unter Druck arbeiten zu können und nicht Ammoniak und Kohlensäure zu verlieren. Der Hauptsache nach zerfällt das Verfahren in folgende Operationen:

I. Beschaffung der Kochsalzlösung. Wo natürliche Sole nicht in genügender Concentration zur Verfügung steht, muss Chlornatrium zur Herstellung einer gesättigten Auflösung benutzt werden. Das Steinsalz ist hierzu meistens rein genug oder enthält geringe Mengen der Chloride des Magnesiums und Calciums, welche vermittelst Ätzkalk und Ammoniumcarbonat grösstenteils beseitigt werden können.

II. Umwandlung des Natriumchlorids in Carbonat. Man sättigt die Salzlösung mit Ammoniakgas und leitet CO^2 ein, welches der Reihe nach von unten nach oben die geschlossenen, nach unten trichterförmigen, aus Eisenblech gefertigten Apparate durchstreicht, um die ammoniakalische Salzlösung zu sättigen. Immerhin erreicht man nicht eine vollständige Umwandlung des Natriumsalzes; es gibt einen Punct, wo die Reaction umschlägt:

$$CO^3HNa + NH^4Cl = NaCl + CO^3H(NH^4).$$

Dieses wird begünstigt durch höhere Temperatur und geringeren Druck. Die Erfahrung hat gezeigt, dass es am vorteilhaftesten ist, 4 Mol. Chlornatrium mit 3 Mol. Ammoniak zusammenzubringen.

Die zur Bildung des Salzes $CO^3H(NH^4)$ erforderliche Menge Kohlendioxyd wird anfangs rasch und unter Erwärmung

aufgenommen, später aber geht dieses nur langsam vor sich. Man leitet daher den Process ein vermittelst des durch Glühen von Kalkstein mit Coke erhaltenen Kohlendioxydes und benutzt später dasjenige Dioxyd, welches sich beim Glühen des Mononatriumcarbonates entwickelt, weil dieses Gas reicher an Kohlendioxyd ist. Die Aufnahme des letztern wird begünstigt durch Apparate, welche es ermöglichen, die ammoniakalische Kochsalzlösung, am besten bei 30 °, einem aufsteigenden Kohlensäurestrome entgegenfliessen zu lassen.

III. Abscheidung des Mononatriumcarbonates. Je nach dem Gange der Arbeit fällt dieses Salz in kleinen Nadeln oder in grösseren Krystallen heraus. Im ersteren Falle ist dasselbe von grossen Mengen schwer wegzuschaffender Mutterlauge durchtränkt, im zweiten Falle schliesst das Salz ebenfalls beträchtliche Mengen Salmiak ein, welche hartnäckig zurückgehalten werden. Da auch hier dicht geschlossene Gefässe notwendig sind, so bedient man sich zum Auswaschen des Mononatriumcarbonates zweckmässigerweise des luftverdünnten Raumes (Vacuumfilter).

IV. Umwandlung des Mononatriumcarbonates CO^3HNa *in Dinatriumcarbonat* CO^3Na^2. Das ausgewaschene und gepresste Rohproduct enthält immer noch kleine Mengen von Salmiak und besonders von Ammoniumbicarbonat $CO^3H(NH^4)$, welches nicht gerade reichlich vom Wasser aufgenommen wird (vergl. § 61, S. 221), daher dieses Salz niemals vollständig weggewaschen werden kann.

Die Apparate zum Trocknen des feuchten Rohproductes müssen gestatten, die entweichenden Gase, das Kohlendioxyd sowohl als das Ammoniak, aufzufangen. Unterwirft man das feuchte Salz CO^3HNa höherer Temperatur, so beginnt es freilich schon bei 60 ° Kohlensäure abzugeben, aber die vollständige Zersetzung erfolgt doch erst in viel stärkerer Hitze und wird sehr verlangsamt, wenn die Masse dicht zusammensintert. Man muss sie daher in dünner Schicht ausgebreitet calciniren oder fleissig umrühren. Führt man gleichzeitig einen Gasstrom darüber, so schreitet die Umwandlung in Dinatrium-

carbonat rascher vorwärts, aber hierzu darf nur CO^2 herbeigezogen werden. Denn ein Luftstrom z. B. würde die Kohlensäure sehr bald zu sehr verdünnen, um bei der Behandlung einer neuen Menge von ammoniakalischer Kochsalzlösung mit Nutzen wirksam sein zu können.

V. Wiedergewinnung des Ammoniaks aus dem Salmiak und Ammoniumcarbonat der Mutterlaugen. Diese Aufgabe stellt namentlich auch wieder die Anforderung, das Ammoniak in möglichst concentrirtem Zustande zu liefern. Man destillirt daher zunächst das Ammoniumcarbonat (in Colonnenapparaten) ab, um zugleich die Kohlensäure zu erhalten und gibt erst nachher Calciumhydroxyd zu, um den Salmiak zu zersetzen (§ 16, S. 61).

Zur vollkommenen Durchführung des Ammoniak-Processes würde noch die *Wiedergewinnung des Chlors* erforderlich sein. Wie bei Gelegenheit der Salzsäure (§ 36, S. 126) angedeutet, ist es zwar möglich, aber nicht lohnend, aus dem Chlorcalcium Salzsäure herzustellen. Dieses wäre ausführbar, wenn man den Salmiak mit Magnesia zersetzen würde, indem das Magnesiumchlorid $MgCl^2 + 6\,OH^2$ schon von 106° an Chlorwasserstoff auszugeben beginnt. Aber die Magnesia wirkt nur so schwach auf den Salmiak, dass die Wiedergewinnung des Ammoniaks auf diese Weise unmöglich ist.

Dagegen ist es ausführbar und unter Umständen vorteilhaft, Natriumsulfat statt des Kochsalzes vermittelst Ammoniak und Kohlendioxyd in Soda umzuwandeln.

Die nach dem Ammoniak-Processe gewonnene Soda ist viel lockerer als die nach dem Leblanc'schen Verfahren dargestellte; soll erstere so dicht wie diese geboten werden, was z. B. für die Glasfabriken notwendig ist, so muss sie eigens in noch höherer Temperatur calcinirt werden, als es sonst erforderlich wäre. Der Gehalt an Ätznatron, welcher dem Leblanc'schen Producte eigen ist, muss der Ammoniak-Soda nötigenfalls nachträglich gegeben werden.

§ 78. B. Verfahren nach Leblanc.

Diese Art der Fabrication der Soda besteht aus folgenden Operationen:

I. *Sulfatbildung.*

II. Umwandlung des Natriumsulfates in *Rohsoda.*

III. *Auslaugen* der Masse.

IV. *Eindampfen* der Lauge, Aussoggen des *Sodasalzes.*

V. Calciniren des *Sodasalzes.*

I. Das Kochsalz wird in grossen, gusseisernen Schalen durch die hinreichende Menge Kammersäure (§ 37, S. 136) zersetzt. Man erhält neben Salzsäure Mononatriumsulfat (§ 70, S. 254): $NaCl + SO^4H^2 = HCl + SO^4HNa$.

Dieses wird weiterhin in eine direct durch die Flamme geheizte Muffel aus Backsteinen geschafft und samt dem vielleicht noch vorhandenen Chlornatrium in Dinatriumsulfat (secundäres oder neutrales Sulfat, Glaubersalz) übergeführt:

$$NaCl + SO^4HNa = HCl + SO^4Na^2.$$

Die von der Muffel abziehenden Feuergase erwärmen die Zersetzungspfannen; Muffel und Pfannen stellen den „Sulfatofen“ dar.

Die entweichende Salzsäure wird in der § 36, S. 126 angedeuteten Weise aufgefangen.

II. Das Sulfat wird in Carbonat umgewandelt, indem man es mit grob gepulvertem Kalkstein und Kohle innig gemengt in breiigen Fluss, nicht zum eigentlichen Schmelzen, bringt. Die Erhitzung geschieht am besten in drehbaren, eisernen, ausgemauerten Cylindern oder, bei weniger grossartigem Betriebe, in Flammenöfen. Hierbei vollziehen sich im wesentlichen folgende Reactionen, welche zum Teil gleichzeitig ineinander greifen. Zunächst entsteht Schwefelnatrium und Calciumoxyd:

$$(a)\quad SO^4Na^2 + 4CO^3Ca + 2C = 6CO^2 + Na^2S + 4CaO.$$

An andern Stellen, wo noch Calciumcarbonat vorhanden ist oder sich dasselbe wieder bildet, wirkt das leicht schmel-

zende Schwefelnatrium darauf ein und bildet Schwefelcalcium und Soda: (b) $CO^3Ca + Na^2S = CaS + CO^3Na^2$.

Indem sich die Temperatur der Masse erhöht, entwickelt sich zuletzt statt des nach Gleichung (a) auftretenden Kohlendioxydes vielmehr Kohlenoxyd: $CO^3Ca + C = CaO + 2CO$.

Die aus der Schmelze hervorbrechenden blauen Flämmchen des Kohlenoxydes bekunden die richtige Beendigung des Schmelzprocesses, dessen Verlauf sich jedoch nicht so ganz einfach nach obigen drei Gleichungen vollzieht, welche immerhin die wesentlichen Ergebnisse zur Anschauung bringen. Unter anderem treten z. B. auch Calciumoxydsulfid Ca^2OS, Cyannatrium, Ammoniak und Natriumsulfocyanat in untergeordneter Menge auf.

Fasst man die Gleichungen (a) und (b) nach ihren Endproducten zusammen, so erhält man als einfachsten Ausdruck der Sodabildung:

$$SO^4Na^2 + CO^3Ca + 2C = 2CO^2 + CaS + CO^3Na^2.$$

Hiernach müssten die Rohstoffe in folgendem Gewichtsverhältnisse zur Einwirkung gebracht werden:

	SO^4Na^2	CO^3Ca	C
(α)	142	100	24
In Wirklichkeit kommen Sätze wie z. B. die beiden folgenden, in zwei grossen deutschen Fabriken eingeführten, zur Anwendung:			
(β)	540	540	220 kg
(γ)	150	150	60 „
Die 1791 patentirte Vorschrift LEBLANC's lautete	100	100	50 „

In den oben sub II erwähnten drehbaren Öfen hat sich die Beschickung nach den an der Spitze stehenden Verhältnissen (α) bewährt. Gegen Ende der Operation setzt man auf 142 Teile Sulfat noch 14 Teile Kalk zu, wodurch die Rohsoda die zur Auslaugung günstigste Consistenz erhält und doch noch aus dem Drehofen zum Ausfliessen gebracht werden kann. In 24 Stunden liefert ein solcher Ofen 50 000 kg.

Die Beschickung (β) gibt 800 kg, die dritte (γ) 240 kg Schmelze (Rohsoda). Als Rohmaterial dient jede beliebige Art Kalkstein und Coke oder Steinkohle, sofern ersterer doch annähernd rein ist und letztere nicht viel über 6 pC Asche geben. Das Sulfat muss fast neutral und nahezu frei von Kochsalz sein.

Die poröse, grau rötliche, nach dem Erkalten steinharte Masse besteht in Procenten annähernd aus: Soda 45, Schwefelcalcium 30, Calciumoxyd 10, während ungefähr 15 pC auf Calciumcarbonat, Eisenoxyd, Chlornatrium, Silicate, Kohle und andere Verunreinigungen fallen, welche aus den Rohmaterialien und den Ofenräumen stammen und nebenbei entstehen. Die Bestandteile der Masse sind in Berührung mit der Luft zu Veränderungen und Umsetzungen sehr geneigt; man lässt ihr aber hauptsächlich nur zur Wasseraufnahme Zeit, indem der Übergang des Ätzkalkes in $Ca(OH)^2$ die Auflockerung der Masse in zweckmässiger Weise begünstigt, und schreitet nach 2 bis 3 Tagen zur Auslaugung der in faustgrosse Stücke zerschlagenen Masse.

III. Weitere Veränderungen gehen in dem Gemenge vor, welches die Rohsoda darstellt, wenn dasselbe in höherer Temperatur längere Zeit mit Wasser in Berührung bleibt, und diese Umsetzungen erfolgen vorherrschend auf Kosten des allein wertvollen Bestandteiles, des Natriumcarbonates, das in Schwefelnatrium übergeht. Die Industrie hat daher mit der äussersten Umsicht ein höchst vollkommenes *Auslaugesystem* ausgebildet, welches bei 30 bis 40^{0} eine rasche und vollständige Erschöpfung des Materiales zustande bringt. Die Auslaugegefässe sind eiserne, mit innerem Siebboden versehene Kästen, welche unter einander durch vom Boden des einen an die Oberfläche der folgenden tretende Rohre verbunden sind. Im ersten Bottiche durchsickert das Wasser die Sodaschicht und sammelt sich als reichhaltige Lösung unter dem Siebboden, von wo sie durch nachfliessendes Wasser in einen zweiten Bottich gedrückt wird und sich hier weiter bereichert. Im

letzten Bottich wird schliesslich eine gesättigte Sodalösung anlangen und nach dem Abziehen eine noch nicht erschöpfte Rohsoda zurücklassen.

Diese wird nun mit einer schon etwas reichhaltigen Lauge behandelt, was dadurch ermöglicht wird, dass man die Bottiche des ganzen Systems nach Erfordernis in jeder Richtung miteinander in Verbindung bringen kann. Nachdem die Lauge die betreffende Salzmasse ausgezogen hat, wird dieselbe weiter einer reicheren Sodaschicht zugeführt, um schliesslich gesättigt da anzulangen, wo sie abgezogen wird. Das ganze systematische Verfahren läuft also darauf hinaus, Wasser oder schwache Lösung auf in der Erschöpfung begriffenes Material und umgekehrt reichhaltigere Lösungen auf reichhaltigere Schichten einwirken zu lassen. Es gelingt in dieser Art, mit möglichst wenig Wasser in kürzester Zeit alle Soda auszuziehen.

Hierbei entsteht durch die Einwirkung des Calciumhydroxydes auf das Natriumcarbonat *Ätznatron* und das Schwefelcalcium führt zur Bildung von Schwefeleisen und Schwefelnatrium.

Das Ätznatron begünstigt sehr die Bildung eines in der Lauge zum Teil mit grüner bis bräunlicher Farbe löslichen Salzes ($Fe^2S^4Na^2 + 4OH^2$?), welches die Sodalösung sehr hartnäckig verunreinigt.

Eine Verminderung des Carbonates tritt ferner ein, wenn das Schwefelcalcium der Rohsoda bei längerem Liegen in Sulfat übergeht und sich nun mit Soda umsetzt:

$$SO^4Ca + CO^3Na^2 = CO^3Ca + SO^4Na^2.$$

Diese Verluste möglichst zu verringern, ist eines der Ziele jenes systematischen, von James Shanks erdachten *Auslaugeverfahrens.* Nach Durchführung desselben bleiben ungefähr 60 pC der Rohsoda als Rückstand zurück, worin über $^3/_4$ des in Form von Schwefelsäure zur Sodafabrication verwendeten Schwefels enthalten sind. Die Verwertung dieser in grossen Fabriken in ungeheurer Menge angehäuften *Sodarückstände*, besonders die *Wiedergewinnung des Schwefels*, ist daher eine

sehr wichtige Frage geworden, die noch in der Lösung begriffen ist.

IV. Die Lauge wird eingekocht, die an der Oberfläche entstehende Salzhaut herausgeschafft und neue Lauge nachgefüllt. Durch dieses „*Aussoggen*“ beseitigt man zunächst Sulfat, das nicht in Soda verwandelt worden war, oder, wie eben erwähnt, durch Rückbildung entstanden sein konnte. Nachher scheidet sich *Sodasalz* $CO^3Na^2 + 2\,OH^2$ aus, bei gewissen Stufen der Concentration begleitet von Chlornatrium, wenn dergleichen in der Rohsoda vorhanden war. Die schliesslich zurückbleibende Lauge (sofern nicht zur Trockne verdampft wird) durch das Natriumeisensulfid dunkel braunrot gefärbt, daher *Rotlauge* genannt, enthält hauptsächlich Natriumhydroxyd und Schwefelnatrium neben Carbonat.

Man dampft auch wohl die Lauge in beckenförmig vertieften Flammenöfen sofort zur Trockne ein und calcinirt im gleichen Ofen, so dass weder ausgesoggt, noch Mutterlauge erhalten wird. Das Product enthält dann bis 24 pC Ätznatron.

Das Sodasalz wird entweder in dieser Form verkauft oder calcinirt und raffinirt und die Rotlauge auf Ätznatron (§ 17) oder noch weiter auf Soda verarbeitet. In letzterem Falle filtrirt man die Lauge durch einen Coketurm, in welchem ihr ein Kohlensäurestrom begegnet, wobei denn auch das unter III. erwähnte Schwefeleisennatrium in zurückbleibendes Schwefeleisen und in lösliches Schwefelnatrium zerlegt wird und letzteres alsbald in Thiosulfat (§ 71, S. 255) übergeht.

V. Durch mässiges, nicht bis zur Schmelzung getriebenes Glühen des ausgesoggten Salzes erhält man die *calcinirte Soda*, wasserfreies Dinatriumcarbonat CO^3Na^2, gewöhnlich begleitet von Sulfat und Sulfit, welche beim Glühen aus dem Schwefelnatrium entstehen. Ätznatron, welches ebenfalls mit in das Sodasalz übergehen kann, wird beim Calciniren zum Teil zu Carbonat, beträgt aber doch oft 10 pC der calcinirten Soda.

Das Ammoniakverfahren gibt leichter eine reinere Soda als der LEBLANC'sche Process, aber unter den heutigen Verhältnissen findet dieser letztere namentlich noch in der gleichzeitigen Gewinnung von Salzsäure seine Berechtigung.

Man hat eine Verbindung der beiden Methoden der Sodafabrication in folgender Art angebahnt. Führt man den *Ammoniakprocess mit Hülfe von Natriumsulfat* an Stelle des Chlornatriums aus, so erhält man das Ammoniak in Form von Sulfat wieder. Wenn dieses bei 400° in Wasserdampf mit Natriumsulfat erhitzt wird, so gewinnt man das Ammoniak wieder und behält als Rückstand Mononatriumsulfat:

$$SO^4\,Na^2 + SO^4\,(NH^4)^2 = 2\,NH^3 + 2\,SO^4\,HNa.$$

Das letztere Salz kann hierauf zur Darstellung von Salzsäure benutzt werden, indem man es mit Kochsalz im Sulfatofen (S. 295) glüht: $SO^4\,HNa + Na\,Cl = SO^4\,Na^2 + HCl$.

C. *Kryolith-Soda.*

Auch der Kryolith (§ 164) kann zur Sodabereitung dienen, indem man ihn pulvert und mit Kreide oder Kalk glüht:

$$Al^2\,F^6\,(Na\,F)^6 + 6\,CO^3\,Ca = 6\,CO^2 + 6\,Ca\,F^2 + Al^2\,(ONa)^6 \text{ oder}$$

$$\underset{\text{Kryolith.}}{Al^2\,F^6\,(Na\,F)^6} + 6\,Ca\,O = \underset{\text{Fluorcalcium.}}{6\,Ca\,F^2} + \underset{\text{Natriumaluminat.}}{Al^2\,(ONa)^6}$$

Die letztere mit Wasser in Lösung gebrachte Verbindung durch Kohlensäure zersetzt, liefert neben Thonerde sehr reine Soda: $2\,Al\,(ONa)^3 + 3\,OH^2 + 3\,CO^2 = 2\,Al\,(OH)^3 + 3\,CO^3\,Na^2$.

Die Thonerde hält jedoch hartnäckig einen Teil der Soda zurück.

Die Pennsylvania Salt Company verarbeitet in der Fabrik Natrona unweit Pittsburgh am Alleghany vermittelst Kreide Kryolith, den sie mit eigenen Schiffen aus Grönland nach New York bringt; in Natrona verwertet die Fabrik das dort ausströmende Petroleum als Brennmaterial. Ausser Soda wird dort auch Bicarbonat (§ 76) dargestellt.

§ 79.

Für manche Zwecke, wie namentlich auch für die pharmaceutische Verwendung ist *krystallisirte Soda* (*Soda,* im engeren Sinne) erforderlich oder doch bequemer. Diese Form des Natriumcarbonates stellen die Fabriken aus der Rohlauge dar, in welche Luft und Kohlendioxyd getrieben werden, um das, wie oben, § 78, S. 298 und S. 299 vorhandene Natriumhydroxyd in Carbonat und das Sulfid in Thiosulfat zu verwandeln. Die Auflösung lässt man hierauf in gusseisernen Kesseln krystallisiren, zieht die Mutterlauge ab und löst die ganze Kruste durch Ausstampfen. Nach dem Abtropfen wird sie rasch vermittelst der Centrifugalmaschine oder in Räumen, welche auf höchstens 30° erwärmt sind, getrocknet und alsbald verpackt.

Die Mutterlauge, in welcher sich Natriumthiosulfat und andere Verunreinigungen anhäufen, wird zu calcinirter Soda von geringerer Sorte verarbeitet.

Unter den verschiedenen Formen des neutralen Natriumcarbonates ist die krystallisirte Soda die teuerste; sie wird von der Industrie weniger angewendet, weil ihr Wassergehalt die Frachtkosten erhöht. Für pharmaceutische Zwecke gibt die grössere Reinheit den Ausschlag, so dass hier vorzugsweise die umkrystallisirte Soda in Betracht kommt. Ebenso ist es in kleineren Gewerben und im Haushalte besser, sich der leichter zu handhabenden und rascher löslichen Soda als des calcinirten Salzes zu bedienen, obwohl die Ammoniak-Soda ihrer grösseren Reinheit und Lockerheit wegen heutzutage in vielen Fällen die krystallisirte Soda verdrängt.

Die Production der Soda wurde 1883 auf 710 000 Tonnen (als CO^3Na^2 gedacht) geschätzt; es gab damals in Europa bereits gegen 30 Fabriken, welche nach dem SOLVAY'schen Ammoniak-Verfahren arbeiteten und der einstweilen noch weit grösseren Zahl von Fabriken nach LEBLANC bedrohliche Concurrenz machten. England liefert ungefähr die Hälfte aller Soda.

Zusammensetzung der Soda.

2 Na 46			oder			
C 12	106	37	Na^2O	62	21.6	
3 O 48			CO^2	44	15.4	
$10\,OH^2$	180	63	$10\,OH^2$	180	63.0	
$CO^3Na^2 + 10\,OH^2$	286	100		286	100.0	

Eigenschaften. Die mit vollem Wassergehalte krystallisirte Soda tritt in grossen monoklinen Krystallen von 1.440 spec. Gew. bei 15° auf. Erwärmt man sie im geschlossenen Rohre auf 34°, so teilen sie sich in das Salz $CO^3Na^2 + 2\,OH^2$, welches sich krystallinisch absetzt, und eine oft längere Zeit flüssig vorharrende Lösung, aus welcher sich auch wohl das Carbonat $CO^3Na^2 + 5\,OH^2$ ausscheidet. In trockener Luft von 12.5° verliert die Soda rasch $5\,OH^2$; von 34° ab, sowie neben kräftig wasserentziehenden Substanzen gibt sie $9\,OH^2 = 56.6$ pC ab. Das zurückbleibende Carbonat $CO^3Na^2OH^2$ verliert, ohne zu schmelzen, das Wasser von 80° ab. Entwässertes Salz zieht aus feuchter Luft unter 12° allmählich wieder $10\,OH^2$ an.

Wasserfreies Natriumcarbonat (Dinatriumcarbonat) löst sich unter Wärmeentwickelung, die Sodakrystalle unter Abkühlung in Wasser; 1 Teil der letztern wird bei 0° von 4.6, bei 15° von 1.58, bei 38° von 0.087 Teilen Wasser aufgelöst; in höherer Temperatur nimmt die Löslichkeit ab. Beim Einkochen der Auflösung scheidet sich das Salz $CO^3Na^2 + 2\,OH^2$ (Sodasalz) aus. Mit Soda gesättigtes Wasser siedet bei 104°; 1 Teil des Salzes ist dann gelöst in 0.18 Teilen Wasser, oder 100 Teile Lösung enthalten 84 Teile Soda. Die Lösungen schmecken stark alkalisch.

Trägt man 40 Teile gepulverter Soda in 100 Teile Wasser von 10.°7, so sinkt das Thermometer auf 1.°6.

Entwässertes Dinatriumcarbonat schmilzt bei 814°, also leichter als das entsprechende Kaliumsalz; noch leichter schmelzen beide, wenn man sie im Verhältnisse ihrer Moleculargewichte zusammenmischt. Bei sehr starkem, anhaltendem Glühen des Natriumcarbonates verliert es ein wenig Kohlen-

dioxyd, besonders wenn gleichzeitig Wasserdampf darüber streicht; auch durch Eisenoxyd wird die Entwickelung von CO^2 begünstigt.

Schwefel greift das Natriumcarbonat erst bei 275° an, das Kaliumcarbonat (§ 95) bei viel niedrigerer Temperatur.

Gereinigtes Natriumcarbonat. — Natrium carbonicum purum.

Sollen der Soda die letzten Spuren anderer Salze entzogen werden, welche noch in den grossen Krystallen enthalten sein können, so löst man 3 Teile derselben in 1 Teil Wasser von 30 bis 38° auf und befördert das Krystallisiren der filtrirten, erkaltenden Lösung durch Umrühren. Die so erhaltenen kleinen Krystalle sind leicht von der Mutterlauge zu trennen und mit einer gesättigten Auflösung von reinem Natriumcarbonat auszuwaschen, bis das Filtrat sich frei von Schwefelsäure, Salzsäure und anderen bei der Prüfung der Soda zu beachtenden Unreinigkeiten erweist.

Zu analytischen Zwecken stellt man auch wohl Dinatriumcarbonat dar, indem man reines Bicarbonat (§ 76) glüht oder seine Auflösung anhaltend kocht.

§ 80. Entwässertes Natriumcarbonat. — Natrium carbonicum dilapsum.

Aus den bei Glaubersalz, § 70, S. 253 erwähnten Gründen ist es auch wünschenswert, ein wasserärmeres Natriumcarbonat zu haben.

Die Krystalle $CO^3Na^2 + 10OH^2$ der gewöhnlichen Soda oder des gereinigten Präparates verlieren $^9/_{10}$ ihres Krystallwassers rascher in trockener Luft von 30° bis 34°, als wenn man sie bei 38° zur Verflüssigung bringt. Es ist einfacher, die zerkleinerten Krystalle nur durch Verwitterung an staubfreier Stelle zu entwässern, als auf dem Feuer.

Für Zwecke der Receptur, welchen das entwässerte Natriumcarbonat dienen soll, genügt es, wenn 50 pC Wasser beseitigt sind; das Pulver muss in gut schliessenden Gefässen aufgehoben werden. — Ein Gewichtsverlust von 48.5 pC würde einen der Formel $CO^3 Na^2 OH^2$ entsprechenden Rückstand mit 14.5 pC Wasser geben, vorausgesetzt, dass die in Arbeit genommene Soda noch alle 10 Mol. Krystallwasser enthalten hatte.

Prüfung. Die nach dem Ammoniakverfahren gewonnene Soda kann mit Bicarbonaten, mit Ammoniumsalzen, mit Chlornatrium, auch wohl mit Natriumsulfat verunreinigt sein. Soda, welcher Mononatriumcarbonat (§ 76) beigemischt ist, gibt beim Kochen ihrer Auflösung oder auch beim Erhitzen der trockenen Probe CO^2 aus, welches mit Hülfe von Kalkwasser zu erkennen ist.

In der nach LEBLANC dargestellten Soda sind zahlreichere Verunreinigungen zu gewärtigen. Bei manchen pharmaceutischen Verwendungen sind zwar geringe, in der calcinirten und in der krystallisirten Soda vorhandene Mengen von Sulfat und Chlorid ohne Nachteil, wohl aber ist die Gegenwart von Thiosulfat und Schwefelnatrium $Na^2 S$ zu beanstanden. Letzteres erzeugt mit Bleisalzen oder Silbersalzen sofort schwarze Niederschläge, mit Salzsäure Schwefelwasserstoff. Thiosulfat ist mit Hülfe der zahlreichen, so höchst eigentümlichen Reactionen (§ 71), welche es darbietet, leicht zu erkennen. Namentlich eignet sich hierzu auch die Eigenschaft des Thiosulfates, Jod sofort zu einer farblosen Flüssigkeit aufzulösen (S. 260) und Kaliumpermanganat zu entfärben. Das Thiosulfat ist reichlicher löslich als das Natriumcarbonat, also vorzugsweise in den Mutterlaugen aufzusuchen, wenn man die zu prüfende Soda krystallisiren lässt.

Auf Ätznatron wird in derselben Weise geprüft wie bei Kaliumcarbonat (§ 101) auf Ätzkali.

Silicate, Thonerde und Calciumcarbonat können besonders in calcinirter Soda vorkommen; Kieselsäure scheidet sich oft aus, wenn die concentrirte Sodalösung mit Säure neutralisirt

einige Zeit stehen bleibt; Calciumcarbonat ist in Soda nicht ganz unlöslich.

Aus arsenhaltigen Rohstoffen kann *Arsen* in die Soda übergeführt werden, daher auch die Abwesenheit desselben und aller durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle festzustellen ist.

Die Bestimmung des *Wassergehaltes der Soda* wird wegen ihrer Neigung zum Verwittern in der Regel mehr als 37 pC Rückstand ergeben. Man muss die Krystalle erst verwittern lassen und dann schwach glühen.

Die quantitative Untersuchung der Soda kann weiterhin in der bei Kaliumcarbonat angeführten Weise geschehen.

Das *reine Natriumcarbonat* darf keine Spuren der oben angedeuteten Verunreinigungen enthalten und mag ausserdem auch auf Sulfocyanat (Rhodannatrium) geprüft werden; die mit Salzsäure angesäuerte Lösung darf nicht rot werden, wenn man verdünnte Eisenchloridlösung zutröpfelt. Ferrocyannatrium würde mit Eisenchlorid eine blaue Fällung veranlassen.

Geschichte. Das in der alten Welt unter dem Namen *Nitrum* bekannte Salz war nicht Salpeter, sondern Natriumcarbonat oder auch wohl Pottasche.

Bei den Arabern des frühern Mittelalters war auch *Kali* oder *Alkali* gleichbedeutend und bezog sich gewöhnlich auf die Absätze der unterägyptischen Natronseen oder die Asche der natronreichen Strandpflanzen. Einer jener arabischen Chemiker, GEBER, im VIII. Jahrhundert, nannte die Substanz zuerst auch *Soda*, andere Baurach (S. 284). „*Natron*“ wurde in der Volksmedicin von Wales im XIII. Jahrhundert mit Sandarak, Weihrauch und Kupfervitriol zu einer Honigsalbe benutzt.

Bis in das XVII. Jahrhundert wurden Kali und Soda nicht auseinander gehalten, obwohl die Chemiker des Binnenlandes „Soda“ aus Weinstein und aus Asche der Landpflanzen bereiteten.

STAHL erkannte 1702, dass die Base des Kochsalzes vom Kali der Landpflanzen verschieden sei und DUHAMEL DU MONCEAU

lieferte 1736 den vollgültigen Beweis dafür und für die Identität der Basen im Kochsalze, Borax und in der Asche der Meerespflanzen. Man bezeichnete nun das Natron als Kochsalzbasis, Soda oder Natron, oder nach MARGGRAF (1759) als *mineralisches Alkali;* derselbe machte schon auf die Färbungen der Flamme aufmerksam, welche Kali und Natron hervorrufen.

BERGMAN unterschied 1782 sehr scharf Potassinum und Natrum, wofür die Franzosen 1787 die Ausdrücke Potasse und Soude einführten, die Deutschen nach KLAPROTH's Vorgange 1790 die Bezeichnungen Kali und Natron (vergl. S. 70).

Nachdem festgestellt war, dass letzteres im Kochsalze vorhanden sei, wurde darauf Bedacht genommen, dieses in Soda umzuwandeln; bezügliche Vorschläge und Versuche wurden schon von DUHAMEL, MARGGRAF 1759, HAGEN 1768, SCHEELE und manchen andern gemacht, und 1775 setzte die Pariser Academie dafür einen Preis aus. 1777 begannen schon in Frankreich, bald auch in England, practische Versuche über Sodafabrication in grösserem Masstabe, welche alle wie die meisten frühern von Natriumsulfat ausgingen.

So beschäftigte sich auch NICOLAS LEBLANC, Hausarzt des Herzogs von ORLÉANS (Philippe-Egalité), zum Teil seit 1787 gemeinschaftlich mit DIZÉ, einem Assistenten im Laboratorium des Collège de France, mit dieser Frage und löste sie auf das vollständigste, indem er dem Gemenge von Sulfat und Kohle noch Kalkstein zugab, mit so glücklichem Griffe, dass zahlreiche, grossartige Fabriken heute noch im wesentlichen nach LEBLANC arbeiten. Er errichtete im Verein mit DIZÉ auf Kosten des Herzogs 1791 die erste Sodafabrik in St. Denis bei Paris, welche aber bald die Arbeit einstellen musste, weil die Güter des Herzogs confiscirt wurden. Als 1793 der Krieg jede Einfuhr von Barrilla (S. 291) und Pottasche in Frankreich unmöglich machte, erliess der Wohlfahrtsausschuss 1794 eine Aufforderung an alle Sachverständigen, Methoden zur Sodafabrication mitzuteilen. LEBLANC gab sein Verfahren bekannt, ohne daraus Vorteil ziehen zu können, geriet in die bitterste Not, obgleich ihm endlich die Fabrik im Jahre 1801

wieder überlassen wurde, und machte 1806 seinem Leben durch einen Schuss ein Ende. Aber die von ihm geschaffene Industrie entwickelte sich kräftig, zunächst in Frankreich von 1812 an, dann besonders seit 1824 in Liverpool, in Newcastle am Tyne, sowie in Lancashire.

Die Benutzung des Kryoliths zur Darstellung von Soda ist 1850 von THOMSEN eingeführt worden.

Von der oben, § 77, S. 291, erwähnten Thatsache ausgehend, dass sich vermittelst Ammoniak und Kohlensäure das Salz CO^3HNa aus Chlornatrium gewinnen lässt, versuchten DYER und HEMMING in London 1838 die Darstellung von Soda in dieser Weise. Trotz mehrfacher Verbesserungen des Verfahrens schien dasselbe noch um das Jahr 1858 keine Zukunft zu haben, bis ERNST SOLVAY in Brüssel 1863 die Einrichtungen vollendete, welche geeignet waren, den Ammoniak-Sodaprocess gewinnbringend zu gestalten, wie es nunmehr, besonders seit 1873, der Fall ist.

§ 81. Natriumsilicat. Natriumwasserglas. — Natrium silicicum.

Bildung. Silicate des Natriums lassen sich erhalten durch Schmelzen von Kieselsäure mit Natriumcarbonat, auch durch Kochen der Säure mit Natronlauge, oder durch Glühen von Kieselsäure mit Chlornatrium. Je nach den in Arbeit genommenen Mengenverhältnissen erhält man $Si\,O^3\,Na^2$ oder Salze der verschiedenen Anhydrokieselsäuren (§ 52), z. B. $Si^4\,O^9\,Na^2$ oder $Si^3\,O^7\,Na^2$. Das erstgenannte Silicat krystallisirt mit 7 Mol. Wasser, die beiden andern sind amorphe, in Wasser lösliche Massen, welche als *Wasserglas* bezeichnet werden.

Darstellung. Man kocht am besten die ohne Schwierigkeit angreifbare Form der Kieselsäure, die *Infusorienerde*, (§ 52, S. 199), mit Natronlauge von 1.15 spec. Gew.; unter Mitwirkung eines höheren Druckes geht die Auflösung rasch von statten. Oder man schmelzt 45 Teile gepulverten Quarz, Feuerstein oder weissen Kieselsand mit 23 Teilen calcinirter

Soda und 3 Teilen Holzkohlenpulver zusammen und laugt die Schmelze mit Wasser aus. Die Auflösung, bis zum spec. Gew. von ungefähr 1.40 bei 15° gebracht, ist die namentlich auch zu chirurgischen Zwecken am meisten gebrauchte *Wasserglaslösung, Liquor natrii silicici.* In der Technik dient diese oder ähnliche Präparate zur Herstellung künstlicher Steine, zu Kitt (gemischt mit Zinkstaub, Zinkweiss oder Kreide) als Schutz für Mauerwerk, zu Zwecken der Frescomalerei, als Zusatz zu Seife (§ 226), in der Zeugdruckerei.

Eigenschaften der Wasserglaslösung. Sie stellt eine schwach gelbliche oder nahezu farblose, alkalische Flüssigkeit von 1.30 bis 1.40 spec. Gew. bei 15° dar, welche auf Zusatz von Säuren einen gallerartigen Niederschlag von Kieselsäure SiO^3H^2 gibt; die geringsten Spuren von Chlor oder von Basen wirken ebenso, nicht aber Jod.

Das Silicat selbst wird durch zahlreiche Substanzen aus der Lösung gallertartig niedergeschlagen, so z. B. durch Weingeist, durch geringe Mengen derjenigen Salze der Alkalimetalle, welche reichlich in Wasser löslich sind, wie das Natriumnitrat und besonders auch der Salmiak. Ausserdem wird die Abscheidung des Silicates auch bewirkt durch Chloralhydrat, Kreosot, Phenol, Hühnereiweiss, Leimlösung.

Vermischt man 8 Teile der Wasserglaslösung mit 1 Teil Ammoniak von 0.921 spec. Gew. und erwärmt auf 30°, so entsteht eine klare Lösung, welche sich in der Kälte in zwei Schichten sondert. Die obere enthält neben Silicat alle andern möglicherweise in der Ware vorhandenen Salze, auch gefärbte Stoffe, während die untere, farblose Schicht aus reinem Natriumsilicat und Ammoniumsilicat besteht. Nach einigen Tagen krystallisirt daraus gewöhnlich das Salz $SiO^4Na^2H^2 + 6OH^2$, welches auch durch Zusatz von viel Ätzlauge zu der Wasserglaslösung erhalten wird.

Prüfung. Diese kann zunächst auf das möglicherweise im Überschusse vorhandene Alkali gerichtet sein. Schüttelt man die Lösung mit gleichviel Weingeist (0.810 spec. Gew.) in einem Kolben, so wird das Silicat vollständig ausgefällt,

so dass das Filtrat nicht alkalisch reagirt. Übersättigt man das Wasserglas mit Salpetersäure, dampft zur Trockne ab, nimmt mit wenig verdünnter Säure wieder auf, verdampft nochmals und kocht die trockene Masse mit Wasser aus, so erhält man einen Rückstand, welcher nach dem Glühen aus SiO^2 besteht, während das Filtrat ausser dem Natriumnitrat auch die anderen Salze enthält, welche die Ware verunreinigt haben mochten. Um verschiedene Proben der letzteren zu vergleichen, muss man ferner bestimmen, wieviel Normalsalzsäure die Wasserglaslösung zur Neutralisation bedarf.

Die richtig beschaffene Lösung enthält ungefähr 27 pC SiO^2 und 7 pC Natrium.

Geschichte. Den Chemikern des XVI. Jahrhunderts war es wohl bekannt, dass sich der Bergkrystall sowohl als der Kieselstein mit Pottasche zu klarem Glase schmelzen lässt. HELMONT bemerkte, dass letzteres bei reichlichem Alkaligehalte zerfliesslich ausfällt und dass man durch Säuren daraus wieder alle Kieselerde abscheiden kann. 1648 lehrte GLAUBER „Liquor s. oleum silicum“ durch Zusammenschmelzen von Sand und Weinsteinsalz (CO^3K^2) darstellen, und empfahl das Präparat sogar zu arzneilicher Anwendung.

FUCHS in München bemühte sich 1825 bis 1856 eifrig um die Einführung dieses „Wasserglases“ in die Baukunst und in die damit zusammenhängenden Gewerbe. Schon FUCHS empfahl auch das Natriumwasserglas, welches LIEBIG 1857 auf nassem Wege vermittelst Kieselgur darstellen lehrte. Infolge zahlreicher Untersuchungen von KUHLMANN, RANSOME, KUNHEIM, R. WAGNER u. a. ergaben sich eine ganze Reihe von Verwendungen des Wasserglases, aber seine Bedeutung ist trotzdem erheblich hinter den ursprünglichen Erwartungen zurückgeblieben.

IX. Kaliumverbindungen.

§ 82. Kaliumacetat. — Kalium aceticum.

Darstellung. Am besten durch Eintragen von Monokaliumcarbonat (Kaliumbicarbonat § 99) in schwach erwärmte Essigsäure bis zur Sättigung. Die filtrirte, nötigenfalls durch Tierkohle entfärbte Flüssigkeit wird anfangs in einer Porcellanschale über freiem Feuer concentrirt, dann im Sandbade zur Trockne gebracht, indem man zuletzt Essigsäure zusetzt. Enthielt das Kaliumbicarbonat Kieselsäure, so scheidet sich diese beim Abdampfen ab und in diesem Falle muss das Präparat in wenig Wasser wieder gelöst, filtrirt und nochmals eingedampft werden.

Das staubtrockene Pulver ist sogleich in vollkommen trockene Gefässe zu verteilen und sehr gut verschlossen aufzubewahren.

Zusammensetzung.	2 C	24	24.5
	3 H	3	3.1
	2 O	32	32.6
	K	39	39.8
	CH^3COOK	98	100.0

Eigenschaften. Rasch abgedampfte Lösung liefert das Salz in krystallinischen Schuppen; aus einer sehr concentrirten Lösung können in der Kälte grosse Säulen erhalten werden. Bei 292° schmilzt das Acetat unverändert und erstarrt beim Erkalten zur Krystallmasse. In der Glühhitze liefert es unter anderen Zersetzungsproducten Kohlendioxyd, Wasser und Aceton (S. 232). Das Salz erregt auf der Zunge das Gefühl von Wärme ohne empyreumatischen Beigeschmack und reagirt stark alkalisch auf Lackmus. Dass dieses, selbst in dem geschmolzenen Salze, nicht durch Ätzkali oder Carbonat bedingt ist, geht daraus hervor, dass die Auflösung des Acetates in Baryumsalzen oder Calciumsalzen keinen Niederschlag hervorruft und neutral wird. Ferner wird Phenolphtaleïnpapier durch die Auflösung des Kaliumacetates nicht gerötet, Calomel

nicht geschwärzt und in Sublimatlösung erzeugt dieselbe nur eine weissliche Trübung.

Kaliumacetat zerfliesst an der Luft äusserst rasch und löst sich unter Erwärmung bei 15° in 0.86 Teilen Wasser und in 1.4 Teilen Weingeist von 0.830 sp. Gew. Auch 2 Teile absoluter Alcohol lösen bei Siedehitze 1 Teil des Acetates; beim Erkalten krystallisiren ansehnliche rhombische Tafeln und Octaëder heraus. Die concentrirten weingeistigen Lösungen werden durch Äther und Chloroform gallertartig gefällt. 8 Teile des Salzes in 1 Teil heissem Wasser geben eine erst bei 169° siedende Flüssigkeit.

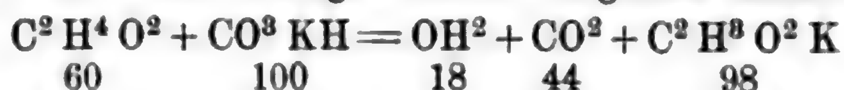
Durch Auflösen des Acetates in concentrirter, warmer Essigsäure erhält man das Biacetat $C^2 H^3 O^2 K + C^2 H^4 O^2$ in rhombischen Krystallen, welche weniger rasch zerfliessen als das neutrale Acetat und bei 200° unter Verlust von Essigsäure in neutrales Acetat übergehen. Trägt man 5 Teile des letztern in 8 Teile heissen Eisessig, so entstehen bei 112° schmelzende, leicht zerfliessliche Blättchen $C^2H^3 O^2 K (C^2 H^4 O^2)^2$.

Prüfung. Das Kaliumacetat darf alkalisch reagiren, muss aber mit neutralen Baryumsalzen klar mischbar sein. Es ist hauptsächlich auf Schwermetalle, Calcium und auf Schwefelsäure zu untersuchen. Um auf Salzsäure zu prüfen, muss seine Auflösung hinlänglich verdünnt werden, Kieselsäure bleibt zurück, wenn man das Acetat mit Salzsäure zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Wasser aufnimmt. Die meisten etwaigen Verunreinigungen werden sich zu erkennen geben, wenn man einerseits das Salz in heissem Alcohol löst und anderseits dasselbe auf warme concentrirte Schwefelsäure streut; letztere darf dadurch nicht gefärbt werden. Natriumacetat unterscheidet sich sehr durch weit geringere Löslichkeit in Weingeist. Arsen giebt sich schon beim Glühen des Acetates durch Kakodylgeruch (S. 175) zu erkennen oder, nach Zusatz von Ätzlauge, durch das bei Natriumhydroxyd S. 65 erwähnte Verfahren.

Liquor kalii acetici.

Seiner Zerfliesslichkeit wegen lässt sich das Kaliumacetat nicht gut handhaben, so dass man sich gewöhnlich der Auf-

lösung desselben bedient. Zu diesem Ende werden z. B. 48 Teile Kaliumbicarbonat allmählich in 100 Teilen erwärmter Essigsäure gelöst und nach genauer Neutralisation auf 147 Teile verdünnt. Die Zersetzung verläuft folgendermassen:



$$\underset{60}{C^2H^4O^2} + \underset{100}{CO^3KH} = \underset{18}{OH^2} + \underset{44}{CO^2} + \underset{98}{C^2H^3O^2K}$$

In 100 Teilen officineller verdünnter Essigsäure sind 30 Teile wasserfreier Säure $C^2H^4O^2$ enthalten (§ 195), welche nach obigen Moleculargewichten bei genauer Sättigung 49 Teile Acetat liefern müssen. Diese Menge ist enthalten in 147 Teilen Lösung, also 3 Teile Kaliumacetat in 100 Teilen.

Prüfung der Auflösung des Kaliumacetates. Sie muss neutral oder schwach alkalisch, farblos und klar sein und das Verhalten des in Wasser gelösten Acetates darbieten. Sp. Gew. 1.176 bis 1.180 bei 15°. Absoluter Alcohol soll sich mit dem Liquor klar mischen; bei der weit geringern Löslichkeit des Natriumacetates (S. 234) in Alcohol würde sich ein erheblicher Gehalt an letzterem schon durch Bildung eines Niederschlages verraten.

Die Auflösung des Kaliumacetates ist von beschränkter Haltbarkeit; besonders bei Anwesenheit faulender oder gärender Proteïnstoffe geht das Salz bald in Carbonat über.

Geschichte. Kaliumacetat wurde zuerst 1610 in bestimmter Weise als *Terra foliata Tartari* erwähnt und gebraucht von dem Arzte PHILIPP MÜLLER zu Freiburg im Breisgau.

§ 83. Weinstein. Monokaliumtartrat. — Kalium bitartaricum.

Vorkommen. In vielen Früchten, ganz besonders im Safte der Beeren, auch in den Blättern und jüngern Trieben des Weinstockes. Begleitet von Calciumtartrat und Farbstoff setzt sich das Salz beim Lagern des Weines als roher *Weinstein*, *Tartarus*, in harten Krusten ab, deren Ausscheidung durch die Zunahme des Alcohols begünstigt wird. Er bildet einen sehr wertvollen Handelsartikel, wovon z. B. Messina allein jährlich 1 Million kg ausführt; auch Bordeaux liefert grosse Mengen.

Reinigung. Zur Darstellung des reinen Kaliumbitartrates dienen vorzugsweise die weissen Sorten des Weinsteins. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man den gereinigten Weinstein, Tartarus depuratus, entweder in Krystallen als *Crystalli Tartari* oder als krystallinisches Pulver, Weinsteinrahm, *Cremor tartari.* Calciumtartrat, welches zwar nicht in allen Weinsteinen, in spanischen und französischen Sorten aber bis zu 20 pC vorkommt, wird durch Umkrystallisiren nicht vollständig beseitigt, da es sich in ungefähr 350 Teilen siedenden Wassers aufzulösen vermag und von heisser Weinsteinlösung wohl noch leichter aufgenommen wird. Beim Erkalten scheidet sich dann ein entsprechender Teil des Calciumsalzes wieder mit dem Weinsteine aus. Durch Digestion des letztern in fein gepulvertem Zustande mit salzsäurehaltigem Wasser kann man den grössten Teil des Calciumtartrates in Form von Chlorcalcium und freier Weinsäure in Lösung bringen; um dasselbe aber vollständig zu beseitigen, muss der Weinstein ganz aufgelöst werden. Man erwärmt zu diesem Zwecke 4 Teile Weinstein mit 5 Teilen reiner Salzsäure von 1.145 sp. Gew. und 5 Teilen Wasser und setzt soviel Ätzkalk oder Soda zu, als nach einem eigens zu diesem Zwecke angestellten Vorversuche zur Sättigung von 4 Teilen Salzsäure erforderlich ist. Der Weinstein, dadurch seines Lösungsmittels beraubt, fällt als krystallinisches Pulver nieder, während das Calciumtartrat durch den nicht abgestumpften einen Teil der Salzsäure in Auflösung erhalten bleibt. Der hierzu verwendete Ätzkalk muss in Salzsäure vollkommen löslich sein, auch ist ersichtlich, dass der Zusatz desselben nach dem Gehalte des Weinsteins an Calciumtartrat genauer zu bemessen ist. Die Abfälle bei dieser Reinigung des Weinsteins finden Verwendung zur Fabrication der Weinsäure.

Zusammensetzung.	4 C	48	25.5
	5 H	5	2.7
	6 O	96	51.1
CH(OH)COOH	K	39	20.7
CH(OH)COOK oder	$C^4H^5O^6K$	188	100.0

Eigenschaften. Das Monokaliumtartrat bildet harte, ziemlich ansehnliche Krystalle des rhombischen Systems, von 1.957 sp. Gew., welche namentlich bei Gehalt an Calciumtartrat nicht klar erscheinen.

An der Luft und bei 100° unveränderlich, gibt der Weinstein beim Glühen brennbare Gase, Essigsäure, Teer und hinterlässt kohlehaltiges Kaliumcarbonat, dem sich auch wohl eine Spur Cyankalium beimengt.

Zur Auflösung erfordert der Weinstein 312 Teile Wasser bei 0°, 240 Teile bei 15°, 25 bei 80°, 16 bei 100°. Mineralsäuren begünstigen die Auflösung desselben und zwar Salzsäure und Salpetersäure weit mehr als Schwefelsäure und Phosphorsäure. Auch Citronsäure und Oxalsäure vermehren die Löslichkeit des Salzes; Essigsäure nimmt davon nicht mehr, Weinsäure weit weniger auf als das Wasser.

Die kalte wässerige Auflösung des Weinsteins rötet Lackmus, dreht die Polarisationsebene nach rechts und schmeckt schwach sauer. Verdünnt man dieselbe mit dem doppelten Volum Weingeist (0.810 sp. Gew.), so fällt der grösste Teil des Salzes nach einigen Stunden krystallinisch nieder und im Filtrate ist nur noch so wenig davon enthalten, dass es, mit Platinchlorid versetzt, erst nach einem Tage eine geringe Menge Kaliumplatinchlorid $PtCl^6K^2$ auskrystalliren lässt.

Der Weinstein ist in Weingeist sehr wenig, in absolutem Alcohol und Äther gar nicht löslich; aus dem Weine kann der Weinstein durch ätherhaltigen Alcohol sofort nahezu vollständig ausgefällt werden.

War der Wein mit Gyps behandelt, so fällt Calciumtartrat nieder und mischt sich dem Weinsteine bei, indem folgende Umsetzung stattfindet:

$$\underset{\text{Weinstein.}}{2\,C^4H^5O^6K} + \underset{\text{Gyps.}}{SO^4Ca} = SO^4K^2 + \underset{\text{Calciumtartrat.}}{C^4H^4O^6Ca} + \underset{\text{Weinsäure.}}{C^4H^6O^6}$$

Durch das in Frankreich häufig angewendete Gypsen des Mostes (le plâtrage) wird also das Kalium des Weinsteins in Sulfat übergeführt; während gute, unveränderte, südfranzösische Weine z. B. nicht leicht über 2 g SO^4K^2 im Liter ent-

halten, steigt diese Zahl bei gegypsten Weinen über 7 (vergl. weiter § 105 und § 206).

Calciumtartrat, welches sich mit dem Gypse absetzt, reisst namentlich auch gefärbte Stoffe aus dem Weine mit nieder.

Prüfung. Der *gereinigte Weinstein* muss mit siedendem Wasser, sowie auch mit kaltem Ammoniak eine klare, farblose Auflösung geben; letztere darf weder durch phosphorsaures, noch durch kohlensaures Ammonium oder Schwefelammonium getrübt werden. Die ammoniakalische Lösung wird sich in der Regel nicht so vollständig kalkfrei erweisen, dass sie nicht durch Oxalsäure wenigstens nach einigem Stehen getrübt würde. Eine so geringe Menge Calcium beeinträchtigt die pharmaceutische Verwendbarkeit des Weinsteins nicht. Die ammoniakalische Lösung des Weinsteins wird ferner mit Gypslösung auf Oxalsäure geprüft, welche in Weinstein nicht vorkommen darf, wobei zu erinnern ist, dass auch durch Traubensäure (§ 206) eine Trübung in Gypslösung hervorgerufen wird. Endlich benutzt man eine mit verdünnter Essigsäure hergestellte Auflösung des Salzes, um die Abwesenheit der mit Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle, sowie der Salzsäure und Schwefelsäure zu erkennen.

Mit besonderer Sorgfalt ist der Weinstein auch auf *Alaun* zu prüfen, indem man sich erinnert, dass die Thonerde bei Gegenwart von Weinsäure durch Ammoniak oder durch alkalische Carbonate nicht gefällt wird. Man muss daher zuvor die Weinsäure durch Glühen oder durch Kochen mit Salzsäure und Kaliumchlorat zerstören.

Die Prüfung der *rohen Weinsteinsorten* in Betreff ihres Gehaltes an Weinsäure, welcher für die Fabrication der letztern allein von Interesse ist, wird in der Art unternommen, dass man zuerst mit Normalalkali titrirt, wodurch die Hälfte der Weinsäure bestimmt wird, welche als Monokaliumsalz, Weinstein, zugegen ist. Um auch die Säure des etwa vorhandenen Calciumtartrates mit in Rechnung zu bekommen, werden 3 bis 3.5 g Weinstein fein gepulvert mit warmem Wasser und soviel neutralem Kaliumoxalat digerirt, dass das Filtrat, welches

durch Nachwaschen auf 50 cc zu bringen ist, sauer reagirt. In demselben löst man alsdann 2 g Citronsäure auf, sammelt den ausgeschiedenen Weinstein am folgenden Tage und wäscht ihn mit fünfprocentiger Chlorkaliumlösung, nachher mit Weingeist aus, bis letzterer nicht mehr Lackmus rötet. Der getrocknete Weinstein enthält sämtliche in der Ware vorhandene Weinsäure.

Ebensogut kann man auch 3 g des Weinsteines mit 2.5 g Kaliumcarbonat und 40 ccm Wasser kochen, wodurch alle Weinsäure in Lösung gebracht wird. Diese verdünnt man nach dem Erkalten auf 100 ccm, zieht davon 50 ccm klar ab, dampft sie auf 10 ccm ein und scheidet daraus durch Zusatz von 2 ccm Essigsäure und 100 ccm Weingeist von 0.810 sp. Gew. (oder weniger) die Weinsäure in Form von Weinstein aus. Man sammelt diesen Niederschlag nach einigen Stunden, während welcher man die Mischung in der Kälte öfters schüttelt, und wäscht denselben mit Weingeist aus, bis die abfliessenden Tropfen benetztes Lackmuspapier nicht mehr röten. Alsdann erhitzt man das Filtrum samt dem Weinstein mit Wasser in eine Schale zum Sieden und titrirt mit Normalnatron. Die Anzahl der verbrauchten ccm drückt, mit 10 multiplicirt, den Procentgehalt des Weinsteins an Weinsäure aus. Die in Untersuchung genommene Menge Weinstein = 1.50 g entspricht $^1/_{100}$ Mol. Weinsäure, welches, in Form von Weinstein, 10 ccm Normalnatron erheischt.

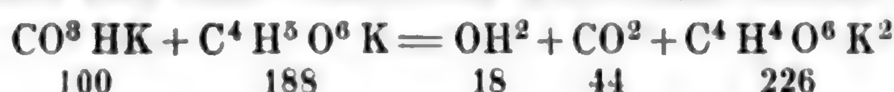
Eine vergleichende Prüfung verschiedener Sorten von Weinstein lässt sich auch so ausführen, dass man die ammoniakalische Auflösung desselben filtrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft, das zurückbleibende wasserfreie Kalium-Ammonium-Tartrat (Tartarus ammoniatus der ältern Pharmacie) bei 100° trocknet und wägt. 188 Teile Weinstein geben 205 Teile des genannten Doppeltartrates.

Geschichte. Der Namen Tartarus, ursprünglich vielleicht Salmiak (S. 212) bedeutend, stammt wahrscheinlich nicht aus dem Arabischen; er wurde in der Folge nicht nur dem Weinsteine beigelegt, sondern mit verschiedenen Zusätzen, z. B. auch

andern Salzen der Pflanzensäuren oder auch Salzen anorganischer Säuren, deren Basis aus der Weinsteinasche erhalten wurde, z. B. Tartarus vitriolatus (Kaliumsulfat). Schon ANGELUS SALA krystallisirte weissen Weinstein vom Rhein und roten italienischen der Reinigung wegen um. Obwohl der alkalische Bestandteil des Weinsteins 1764 durch MARGGRAF erkannt wurde, hiess das Salz doch noch 1781 in der Pharmacopoea Borussica Acidum tartari.

§ 84. Dikaliumtartrat. — Kalium tartaricum.

Darstellung. In die heisse Auflösung des Kaliumbicarbonates (§ 99) im doppelten Gewichte Wasser wird allmählich gepulverter Weinstein oder Cremor tartari gesiebt, bis die Flüssigkeit sich nach vollendetem Aufbrausen neutral zeigt:



$$\underset{100}{CO^3HK} + \underset{188}{C^4H^5O^6K} = \underset{18}{OH^2} + \underset{44}{CO^2} + \underset{226}{C^4H^4O^6K^2}$$

War der Weinstein kalkhaltig, so setzt man die Auflösung einige Tage in die Kälte, damit das Calciumtartrat wenigstens zum grössten Teile auskrystallisire. Bei Anwendung eines nahezu kalkfreien Weinsteins kann sogleich zur Krystallisation eingedampft werden; das Salz schiesst schöner aus einer sehr schwach alkalischen Lösung an und eine solche kann auch in einem blanken eisernen Kessel concentrirt werden. Aus den letzten Mutterlaugen, welche man mit Tierkohle entfärbt, wird durch verdünnte Schwefelsäure der Weinstein wieder gefällt.

Zusammensetzung.	8 C	96	20.4
	8 H	8	1.7
	12 O	192	40.9
	4 K	156	33.2
	OH^2	18	3.8
$OH^2 + 2 \begin{matrix} CH(OH)COOK \\ \vert \\ CH(OH)COOK \end{matrix}$ oder $(C^4H^4O^6K^2)^2 + OH^2$		470	100.0

Eigenschaften. Die mitunter sehr grossen, wohlausgebildeten Krystalle, von 1.96 sp. Gew., gehören dem monoklinen

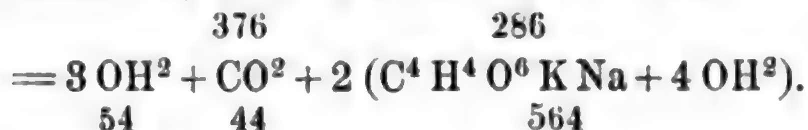
System an. Sie sind nur in feuchter Luft zerfliesslich und geben mit 1.4 Teilen Wasser bei 15°, mit 0.5 bei 100° neutrale, nicht unangenehm salzig schmeckende Lösungen, ebenso mit 300 Teilen siedenden Weingeistes von 0.880 spec. Gew. Aus concentrirter wässeriger Lösung fällt auf Zusatz von Säuren oder Brom Weinstein heraus, der bei Überschuss von Säure wieder verschwindet. Bei längerer Aufbewahrung der Auflösung wird das Kaliumtartrat unter Bildung von Carbonat zersetzt.

Prüfung. Die mit einigen Tropfen Essigsäure versetzte Auflösung wird abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoff geprüft und auf Salzsäure und Schwefelsäure untersucht, dann neutralisirt, worauf nach Zusatz von Ammoniumoxalat und Schwefelammonium keine Trübung eintreten darf. Ein Gehalt an Seignettesalz (S. 319) würde sich sehr bald durch den höhern Wassergehalt zu erkennen geben, Ammoniaksalze durch die Ammoniakentwickelung beim Erwärmen mit Natron.

Geschichte. Neutrales Kaliumtartrat wurde schon im XVI. Jahrhundert vermittelst Weinsteinasche unter dem Namen *Tartarus tartarisatus*, seltener *Tartarus solubilis*, dargestellt; mit letzterem Namen bezeichnete man häufiger das Kalium-Ammoniumtartrat, dann auch den Boraxweinstein, § 86. Die Zusammensetzung des neutralen Kaliumtartrates ist um 1770 durch MARGGRAF und durch ROUELLE erkannt worden.

§ 85. Kalium-Natriumtartrat. — Tartarus natronatus.

Darstellung. Durch gegenseitige Zersetzung von Weinstein und Soda: $\underset{376}{2\,C^4H^5O^6K} + \underset{286}{CO^3Na^2 + 10\,OH^2}$



$$= \underset{54}{3\,OH^2} + \underset{44}{CO^2} + \underset{564}{2\,(C^4H^4O^6KNa + 4\,OH^2)}.$$

Man bringt 13 Teile Weinstein, 10 Soda und 50 Wasser ohne weiteres zusammen, rührt gelegentlich um und erwärmt, nachdem die Kohlensäure-Entwickelung aufgehört hat. Es ist

nicht erforderlich, zu diesem Präparate kalkfreien Weinstein anzuwenden; aus der filtrirten Salzlauge krystallisirt, allerdings etwas langsam, das Calciumtartrat beinahe vollständig heraus. Dieses wird sehr befördert, wenn man die Auflösung alkalisch hält und angemessen verdünnt. Nach einigen Tagen giesst man sie klar ab, dampft bis zur Salzhaut ein und lässt krystallisiren. Von dem Calciumtartrat, welches bei dieser Arbeit abfällt, zersetzt man einen Teil mit Kaliumcarbonat, eine zweite gleiche Portion mit Soda und erhält durch Vermischung der Lösungen ebenfalls Seignettesalz. Aus den letzten Mutterlaugen wird die Weinsäure durch Salzsäure in Form von Weinstein wieder niedergeschlagen.

Zusammensetzung.

	4 C	48	74.5
	4 H	4	
	6 O	96	
	K	39	
	Na	23	
	4 OH^2	72	25.5
CH(OH)COOK | CH(OH)COONa	+ 4 OH^2	282	100.0

Der beträchtliche Wassergehalt unterscheidet dieses Salz von dem Kaliumbitartrat, welches kein Krystallwasser aufzunehmen vermag, und von dem neutralen Kaliumtartrat (3.8 pC Wasser), so gut wie von den entsprechenden Natriumsalzen $C^4 H^4 O^6 Na^2 + 2 OH^2$ und $C^4 H^5 O^6 Na + OH^2$.

Eigenschaften. Das Doppeltartrat des Kaliums und Natriums bildet grosse, mit 4 bis 16 Seitenflächen versehene Säulen, welche dem rhombischen System angehören und eben noch das Steinsalz zu ritzen vermögen. An trockener Luft verwittern sie oberflächlich und geben, nach und nach auf 60 bis 70° und schliesslich bis 100° erwärmt, 3 OH^2 ab. Die letzten 6.4 pC Wasser verliert das Salz, doch nicht ohne Spuren von beginnender Zersetzung, erst bei 130°. Der Rückstand verändert sich bis etwa 215° nicht weiter und liefert, noch stärker erhitzt, zuletzt nach Caramel riechende Zersetzungsproducte der Weinsäure und mit Kohle gemengte Carbonate.

In geschlossenem Rohre erwärmt, verflüssigt sich das Kalium-Natrium-Tartrat schon bei 74° und trennt sich während der Abkühlung gewöhnlich in Krystallnadeln (Salz mit 1 Mol. Wasser?) und eine nicht leicht wieder erstarrende, übersättigte Lösung (S. 252). Manchmal aber verharrt die ganze geschmolzene Masse in dickflüssigem Zustande und schiesst dann oft nach Monaten bis auf den letzten Tropfen wieder krystallisirt an.

Das Tartrat gibt bei 15° mit 1.4 Teilen Wasser unter geringer Erkältung eine neutrale, nicht unangenehm salzig schmeckende Auflösung, aus welcher durch Säuren, auch durch Weinsäure und Kohlensäure, Weinstein abgeschieden wird. Bei 40° genügt ein Drittel Wasser zur Auflösung des Salzes; von Alcohol wird es nicht aufgenommen. Schüttelt man die in der Kälte gesättigte wässerige Auflösung mit dem mehrfachen Volum Weingeist, so sondert sich zunächst wieder erstere ab, beginnt aber sehr bald, ansehnliche Krystalle zu liefern.

Prüfung. Wie bei Dikaliumtartrat, S. 318. Wenn man 2 Mol. Kalium-Natriumtartrat verkohlt, so enthält die Asche 1 Mol. CO^3K^2 und 1 Mol. CO^3Na^2, welche zur Zersetzung 2 Mol. Oxalsäure $C^2H^2O^4 + 2OH^2$ bedürfen. 1.41 g des Salzes erfordern also 0.63 g Oxalsäure. Bezeichnet man eine Auflösung, welche im Liter 63 g Oxalsäure enthält, als Normal-Oxalsäure, so müssen 10 ccm derselben durch die Asche von 1.41 g Salz neutralisirt werden. Man kann auch die Kohlensäure der Asche in der bei Dikaliumcarbonat angegebenen Weise bestimmen; der Rückstand von 2.82 g des Salzes gibt 0.44 g Kohlendioxyd.

Geschichte. Das Kalium-Natriumtartrat wurde seit 1672 von SEIGNETTE in La Rochelle als Geheimmittel verkauft. Derselbe hatte vermutlich Soda, d. h. Asche von Meerespflanzen, statt des „Alcali vegetabile" angewandt, um Weinstein löslich zu machen (vergl. Geschichte des Boraxweinsteins) und die Verschiedenheit des Productes vom neutralen Kaliumtartrat wahrgenommen. Erst BOULDUC und C. J. GEOFFROY wiesen 1731 unabhängig von einander nach, dass man das

Rochelle-Salz oder Seignette-Salz vermittelst Soda von Alicante erhalte. Es hiess dann auch wohl, wie das Glaubersalz, Sal polychrestum.

§ 86. Boraxweinstein. — Tartarus boraxatus.

Darstellung. Borsäure und Weinsäure geben ein sehr zerfliessliches Gemenge; erstere löst sich weit reichlicher in Wasser, welches Weinsäure enthält, als in reinem Wasser. Ferner wird der Weinstein auffallend leicht durch Lösungen von Borsäure und Borax aufgenommen. Diese Thatsachen weisen darauf hin, dass unter den angedeuteten Umständen Bortartrate entstehen, welche jedoch nicht in reinem Zustande darstellbar sind.

Boraxweinstein erhält man durch Auflösung von 2 Teilen Borax und 5 Teilen gereinigten Weinsteines in 20 Wasser. Die filtrirte Lösung wird eingedampft, bis sich aus der Mischung Bänder formen lassen, welche nach weiterem Trocknen spröde genug sind, um sogleich gepulvert und in sehr gut verschlossenen, trockenen Gefässen aufgehoben zu werden.

Der Borax enthält 47 pC Krystallwasser, liefert also nur 53 pC feste Substanz in das Präparat, 2 Teile Borax daher nicht mehr als 1.06 Teile, so dass nach den obigen Verhältnissen ungefähr 6 Teile Boraxweinstein erhalten werden. Derselbe ist ein amorphes, weisses, äusserst begierig Wasser anziehendes Pulver, das sich im gleichen Gewichte Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit auflöst. Durch Mineralsäuren wird daraus $B(OH)^3$, nicht Weinstein, gefällt. Weingeist von 0.81 sp. Gew. entzieht dem Präparate Borsäure und Weinsäure. Die Auflösungen schimmeln leicht und lassen bald Weinstein fallen.

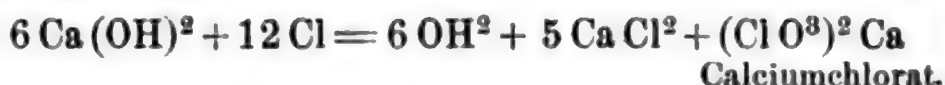
Prüfung. Vergl. bei Weinstein und bei Borax.

Geschichte. Die ältere Pharmacie bestrebte sich vielfach, den Weinstein leichtlöslich zu machen. Zu diesem Zwecke wurde das neutrale Kaliumtartrat (§ 84) dargestellt

und 1728 von LE FÈVRE gezeigt, dass 2 Teile Weinstein, gemengt mit 1 Teil Borax, sehr leicht in 6 Teilen Wasser löslich sind. LASSONE nahm 1754 Borsäure statt des Boraxes, was heute noch bei der Darstellung der Crème de tartre soluble nach der Vorschrift der französischen Pharmacopöe der Fall ist. Wird ein solches Präparat aus concentrirter, wässeriger Lösung wiederholt mit Alcohol niedergeschlagen, so entspricht das allerdings immer nur amorphe Product ziemlich der Formel $C^4H^4O^6(BO)K$; in höherer Temperatur geht es in das Anhydrid $C^4H^2O^6BK$ über. Diese Verbindungen erinnern daher an den Brechweinstein (s. diesen, § 140).

§ 87. Kaliumchlorat. — Kalium chloricum.

Darstellung. Auf 50° erwärmte Kalkmilch nimmt unter weiterer Temperaturerhöhung, welche in angemessener Weise (§ 104) eingeschränkt werden muss, Chlor auf und liefert Chlorid und Chlorat:



$$6\,Ca(OH)^2 + 12\,Cl = 6\,OH^2 + 5\,CaCl^2 + \underset{\text{Calciumchlorat.}}{(ClO^3)^2Ca}$$

Dieselbe Teilung in Sauerstoffsalz und Haloïdsalz findet regelmässig statt, wenn Chlor, Brom oder Jod auf wässerige Lösungen der alkalischen Hydroxyde einwirken.

Das chlorsaure Calcium, ein äusserst leicht lösliches, ja zerfliessliches Salz, zersetzt man durch Chlorkalium, das billigste in genügender Reinheit zu beschaffende Kaliumsalz:

$$(ClO^3)^2Ca + 2\,KCl = CaCl^2 + 2\,ClO^3K$$

Das Chlor wird in derart, wie bei Chlorkalk § 104 erwähnt, entwickelt und am Eintreten rosenroter Färbung, welche die Flüssigkeit schliesslich aus nicht ermittelten Ursachen annimmt, die vollkommene Sättigung erkannt. Die geklärte Lösung wird in gusseisernen Pfannen mit einer entsprechenden Menge heiss gesättigter Auflösung von Chlorkalium zur Krystallisation eingedampft, indem man zuletzt durch Umrühren die Bildung möglichst kleiner Kry-

stalle erzielt. Diese können leicht durch sogenanntes Decken ausgewaschen, dann getrocknet und ohne nachheriges Mahlen, das bisweilen zu Explosionen führt, in den Handel gebracht werden.

Obschon das Magnesiumhydroxyd noch weniger löslich ist, als das Calciumhydroxyd, so kann doch Magnesia statt des Kalkes zur Fabrication des Kaliumchlorates dienen, was bisweilen lohnend ist.

England liefert jährlich gegen 8 Millionen kg Kaliumchlorat, welches hauptsächlich in der Feuerwerkerei verbraucht wird.

Zusammensetzung.	Cl	35.5	29.0
	3 O	48.0	39.2
	K	39.0	31.8
	ClO^3K	122.5	100.0

Eigenschaften. Kaliumchlorat bildet kurze Prismen, Tafeln oder Blätter des monoklinen Systems, von 2.36 sp. Gew. bei 17.5 ^{0} und geringerer Härte als Steinsalz. Zur Auflösung erfordert ersteres 30 Teile Wasser bei 0 ^{0}, 14.6 bei 18 ^{0}, 1.7 bei 100 ^{0} und 120 Teile Weingeist von 80 Gewichtsprocenten (0.848 sp. Gew.) bei 16 ^{0}. In absolutem Alcohol ist das Kaliumchlorat nicht löslich. Es ist das am wenigsten lösliche Salz der Chlorsäure; selbst das Silbersalz und Bleisalz sind reichlicher löslich als das Kaliumchlorat.

Beim Zerreiben knistert letzteres und leuchtet dabei im Dunkeln; es verändert Lackmuspapier nicht und schmeckt dem Salpeter ähnlich, aber milder.

Beim Erhitzen im Glasrohre über der einfachen Weingeistflamme zerspringt das Salz, schmilzt dann ohne Veränderung und erstarrt wieder krystallinisch. Von 372 ^{0} an schäumt es unter Sauerstoffentwickelung, welche bei lebhafter Erwärmung eine Verstäubung des Salzes zur Folge hat. Bei gleichmässiger, langsamer Erhitzung zerfällt das letztere zunächst in Perchlorat, Chlorid und (7.8 pC) Sauerstoff:

$$10\,ClO^3K = 6\,ClO^4K + 4\,KCl + 6\,O.$$

Von ungefähr 400° an aber gibt auch das überchlorsaure Kalium (Perchlorat) seinen Sauerstoff ab: $ClO^4K = KCl + 4O$.

Das Kaliumperchlorat kann durch Auskochen mit Salzsäure von 1.16 sp. Gew. vom Chlorat und Chlorid getrennt werden, da es weit beständiger ist als diese beiden und die Überchlorsäure ClO^4H selbst durch concentrirte Schwefelsäure unter 100° nicht Zersetzung erleidet und sogar destillirt werden kann. Das Kaliumperchlorat bedarf bei 17° über 60 Teile, bei 100° über 5 Teile Wasser zur Lösung und lässt sich daher durch Umkrystallisiren leicht reinigen.

10 g Kaliumchlorat liefern beim Glühen nahezu 2³/₄ Liter Sauerstoff. Über 400° entwickelt sich derselbe vollständig; es mischen sich wohl auch geringe Spuren von Chlor bei, weil das Chlorkalium in starker Glühhitze zwar unzersetzt flüchtig ist, hier aber doch den Anfang einer Zerlegung erleidet; diese wird durch (oft unabsichtlich beigemengte) organische Stoffe befördert. In offener Schale geglühtes Kaliumchlorat reagirt schwach alkalisch.

Vermischt man das chlorsaure Kalium mit 25 pC Kupferoxyd, so zersetzt es sich bei niedrigerer Temperatur als für sich allein und gibt sehr leicht, ohne Bildung von Überchlorsäuresalz, den Sauerstoff ab. Ebenso wirken, ohne selbst eine Veränderung zu erleiden, Manganhyperoxyd, Eisenoxyd, Cobaltoxyduloxyd Co^3O^4, nicht aber Quecksilberoxyd und Silberoxyd. Je inniger die zuerst genannten Oxyde mit dem Chlorat gemischt sind, desto lebhafter und früher tritt die Zersetzung ein; jede Beimischung auch kleinster Mengen organischer Stoffe muss hierbei ausgeschlossen werden.

Die auffallende Beschleunigung der Sauerstoffentwickelung durch Kupferoxyd und Manganhyperoxyd (besonders durch das auf nassem Wege dargestellte) hängt wohl von dem höhern Wärmeleitungsvermögen dieser Oxyde ab.

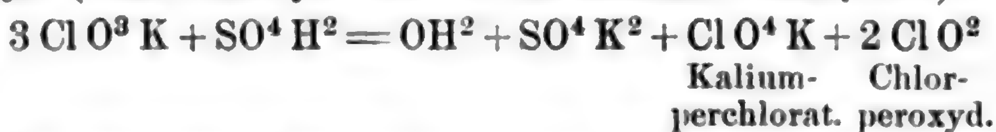
An oxydirbare organische und anorganische Körper gibt das Kaliumchlorat sehr leicht seinen Sauerstoff ab, so dass beim Zusammenreiben solcher Mischungen *gefährliche Explo-*

sionen entstehen können. Man darf das Salz nur unter Vermeidung jedes Druckes mit derartigen Substanzen mengen.

Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, auch Arsensäure, Citronsäure, Weinsäure zersetzen namentlich in der Wärme das Kaliumchlorat, sofern sie nicht zu sehr verdünnt sind. Durch mässig concentrirte Schwefelsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure, SiF^6H^2, wird Chlorsäure, ClO^3H, frei gemacht, welche sich aber nur im luftverdünnten Raume und zwar nur bis zu einer tief gelb gefärbten Auflösung von 40 pC Säuregehalt concentriren lässt; bei 40° zerfällt sie in Wasser, Sauerstoff, Chlor und Perchlorsäure (Überchlorsäure):

$$3\,Cl\,O^3\,H = OH^2 + 4\,O + 2\,Cl + Cl\,O^4\,H.$$

Mit concentrirter Schwefelsäure gibt das chlorsaure Kalium, von etwas Chlorkalium abgesehen, Perchlorat und *Chlorperoxyd* (Chlortetroxyd oder Unterchlorsäure-Anhydrid):

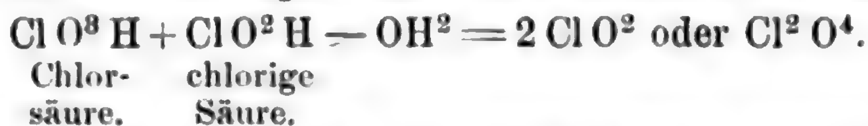


$$3\,Cl\,O^3\,K + SO^4\,H^2 = OH^2 + SO^4\,K^2 + \underset{\text{Kalium-perchlorat.}}{Cl\,O^4\,K} + \underset{\text{Chlor-peroxyd.}}{2\,Cl\,O^2}$$

Die geringste Spur chlorsaures Kalium auf Schwefelsäure von 1.840 sp. Gew. gestreut, bietet die schön gelbrote Färbung des Chlorperoxydes dar. Bei nur etwas grössern Mengen verläuft die Reaction, selbst bei Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln, mit gefährlicher Heftigkeit; um das Peroxyd darzustellen, ist es ratsamer, 1 Teil Kaliumchlorat mit 2 Teilen Oxalsäure zu zerreiben (was ohne Gefahr gelingt) und auf 70° zu erwärmen. Das schon bei 9° siedende Chlorperoxyd kann in Wasser aufgefangen werden:

$$2\,Cl\,O^3\,K + C^2\,H^2\,O^4 = OH^2 + CO^2 + CO^3\,K^2 + 2\,Cl\,O^2.$$

Das Peroxyd zersetzt sich leicht und lässt sich, der sogenannten Untersalpetersäure S. 153 entsprechend, als gemischtes Anhydrid der chlorigen Säure und Chlorsäure auffassen:



$$\underset{\text{Chlor-säure.}}{Cl\,O^3\,H} + \underset{\text{chlorige Säure.}}{Cl\,O^2\,H} - OH^2 = 2\,Cl\,O^2 \text{ oder } Cl^2\,O^4.$$

Auch durch Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat entsteht anfangs Chlorperoxyd:

$$2\,Cl\,O^3\,K + 4\,HCl = 2\,OH^2 + 2\,KCl + 2\,Cl + 2\,Cl\,O^2,$$

aber gleichzeitig zersetzen sich Salzsäure und Chlorperoxyd, so dass sich alsbald mehr Chlor entwickelt, als dieser Gleichung entspricht.

Gemenge von Chlor mit ClO^2 wurden früher unter dem Namen *Euchlorin* und *Chlorochlorsäure* für selbstständige Verbindungen gehalten; sie sind, wie alle Sauerstoffverbindungen des Chlors, sehr zum Zerfall unter Verpuffung geneigt.

Von concentrirter Salpetersäure, sofern sie frei von salpetriger Säure ist, wird chlorsaures Kalium in der Kälte nicht verändert. Auch arsenige Säure und Essigsäure sind selbst in der Wärme ohne Wirkung auf das Kaliumchlorat; Schwefelwasserstoff wird durch Kaliumchlorat in wässeriger Lösung nicht zersetzt (Gegensatz zu Bromat und Jodat, §§ 90 und 94).

Prüfung. Die gesättigte Auflösung des Chlorates muss neutral sein und darf mit salpetersaurem Silber nur schwache Trübung zeigen. Nach anhaltendem, aber mässigem Glühen im bedeckten Tiegel muss das zuletzt zurückbleibende Chlorkalium nahezu 60.8 pC betragen und in Wasser löslich sein. Um die Zersetzung zu erleichtern, mag dem Chlorat ¼ seines Gewichtes frisch geglühtes Kupferoxyd zugesetzt werden.

Auf Salpetersäure kann man nicht vermittelst Brucin prüfen, weil dieses auch durch Chlorsäure rot gefärbt wird, und ebensowenig ist hier die Prüfung auf Salpetersäure vermittelst Eisenvitriol anwendbar. Um im chlorsauren Kalium *Salpeter* nachzuweisen, gibt man zu einer Probe des ersteren das doppelte Gewicht festes Ätznatron und kocht mit Wasser, um sich zu überzeugen, dass kein Ammoniak vorhanden ist. Wenn dieses nicht der Fall ist, so setzt man ebensoviel Eisenfeile und Zinkfeile (oder geraspeltes Zinn und Kupfersulfatlösung) zu, als Kaliumchlorat genommen wurde, und erwärmt wieder. Der Wasserstoff, welcher sich jetzt entwickelt, reducirt das Kaliumchlorat zu Chlorid, die Salpetersäure aber zu Ammoniak, welches mit entweicht. In chlorsaurem Kalium, das mit 2 pC Kaliumsalpeter versetzt ist, lässt sich das Ammoniak sicher erkennen.

Wäre das Kaliumchlorat mit Perchlorat vermischt, so kann ersteres durch Weingeist von 0.835 sp. Gew. ausgezogen werden, und durch Digestion des Rückstandes mit Salzsäure lässt sich das Überchlorsäuresalz rein erhalten und schon an seiner Schwerlöslichkeit erkennen.

Um auf *Natriumchlorat* zu prüfen, hat man zu berücksichtigen, dass dieses Salz sich bei 100° in weniger als der Hälfte seines Gewichtes Wasser, bei 20° in gleichviel auflöst und auch in heissem Weingeist von 0.856 sp. Gew. ziemlich reichlich löslich ist. Demnach wäre eine Probe der Ware mit Weingeist auszukochen, das Kalium mit Weinsäure auszufällen und das Filtrat nach § 101 auf Natrium zu untersuchen. Führt man den Abdampfungsrückstand an einem Platindrahte in die Gasflamme ein, so wird diese bei Gegenwart von Natriumsalz gelb gefärbt.

Geschichte. GLAUBER scheint wohl, um 1657 schon, Kaliumchlorat in Händen gehabt zu haben, aber erst BERTHOLLET stellte es 1786 dar und erkannte darin einen höhern Sauerstoffgehalt als im Chlor, welches man damals als acide muriatique oxygéné für eine Sauerstoffverbindung hielt. BERTHOLLET belegte daher die Säure des neuen Salzes (Chlorsäure) mit dem Namen acide muriatique suroxygéné. GAY-LUSSAC stellte letztere 1815 dar.

Nachdem in Europa Stahl und Zunder seit dem XIII. Jahrhundert gedient hatten, um Feuer anzumachen, wurden von 1812 an chlorsaures Kalium und Schwefel von WAGEMANN in Tübingen zur Darstellung der ersten Zündhölzchen verwendet, deren Entzündung man durch Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure herbeiführte.

Die Bildung des überchlorsauren Kaliums beim Erhitzen des Chlorates bemerkte SÉRULLAS 1815. Zu medicinischer Anwendung wurde das letztere schon 1797 durch FOURCROY empfohlen; die Giftigkeit des Kaliumchlorates wird erst seit 1884 sorgfältiger beachtet.

§ 88. Kaliumbromid. Bromkalium. — Kalium bromatum.

Darstellung. I. Dieses Salz wird in derselben Art erhalten, wie das Jodkalium; wegen der grössern Flüchtigkeit und Gefährlichkeit des Broms muss es langsamer und vorsichtiger zugesetzt werden, als das Jod, besonders, wenn das bei Jodkalium beschriebene erste Verfahren zur Anwendung kommt.

II. Ebensogut eignet sich die unter Jodkalium erwähnte zweite Methode zur Gewinnung von Bromkalium.

Das Bromeisen mit einem Gehalte von 65 bis 70 pC Brom liefern die Bromfabriken in Form eines Teiges, welcher sehr gut sogar in Holz versendet und in Wasser wieder aufgelöst werden kann.

III. Bromkalium gewinnt man auch, indem man Brom unter Vermeidung starker Erhitzung zu Baryumhydroxyd tropft, welches mit dem zehnfachen Gewichte Wasser angerieben ist:

$$6\,Ba(OH)^2 + 12\,Br = 6\,OH^2 + \underset{\text{bromsaures Baryum.}}{(Br\,O^3)^2\,Ba} + 5\,Ba\,Br^2.$$

Verschwindet die Farbe des Broms nicht ferner, so trocknet man die ganze, schwach alkalische Masse mit einer geringen Menge ($^1/_{10}$ des verarbeiteten Broms) Stärkemehl zur Trockne ein, setzt sie während einer Stunde mässiger Glühhitze aus, um das bromsaure Baryum in Bromid zu verwandeln und laugt mit Wasser aus, welchem man Brom zusetzt, wenn es sich alkalisch erweist. Brombaryum löst sich leicht im Wasser auf; die Auflösung wird in der Wärme mit einer heiss gesättigten Auflösung von Kaliumsulfat versetzt, bis alles Baryumsulfat ausgefällt ist, worauf man das geklärte Filtrat zur Krystallisation abdampft.

Will man bei dieser Arbeit den Baryt durch das billigere Kalkhydrat ersetzen, so muss das Bromkalium noch durch Umkrystallisiren von Gyps gereinigt werden.

IV. Endlich kann man auch zu 5 Teilen Monokaliumcarbonat (Kalium bicarbonicum, § 99), gelöst im fünffachen Gewichte Wasser, 4 Teile Brom bringen und nach dem Auf-

hören der Kohlensäureentwickelung durch Zutröpfeln von verdünntem Ammoniak 0.980 sp. Gew. die völlige Bindung des Broms herbeiführen.

Die farblose Auflösung, welche Bromkalium, Bromammonium und Bromsäure-Salze enthält, wird unter Zusatz von wenig reiner Kohle oder Stärkemehl zur Trockne gebracht und gelinde geglüht. Der Auflösung des Bromkaliums setzt man vor dem Eindampfen Brom zu, um das, selbst beim vorsichtigsten Glühen durch Bromverlust, wenn auch nur schwach alkalisch gewordene Salz völlig neutral zu erhalten.

Überhaupt ist dasselbe durch Glühen nicht leicht ganz von Bromat zu befreien. Die letzten Spuren der Bromsäure können reducirt werden, wenn man das Bromat mit Eisenoxydul zusammenbringt. Geschieht dieses in Verhältnissen, welche zur Bildung des schwarzen, bei Jodkalium (Darstellung II) erwähnten Niederschlages $Fe^3(OH)^8$ führen, so ist das Filtrat frei von Bromsäuresalz und von Eisen. Zu diesem Zwecke stellt man eine Auflösung von Eisenbromid her, fügt der Auflösung des Bromkaliums davon soviel bei, als nach einem Vorversuche erforderlich ist, kocht auf und tropft reine Kalilauge dazu, solange sich schwarzes oder doch dunkelgrünes Eisenhydroxyd abscheidet. Die filtrirte, schwach alkalische Flüssigkeit wird mit *Bromwasserstoffsäure* neutralisirt. Diese entwickelt man mit Hülfe von 10 Teilen weissen Phosphors, welchen man in einem Kolben mit flüssigem Paraffin übergiesst und kalt hält, während man nach und nach 77 Teile Brom dazu tropfen lässt. Nach der Abkühlung werden ebenso vorsichtig 18 Teile Wasser zu dem Phosphorbromid (§ 45, S. 157) getropft, wodurch ein regelmässiger Strom von Bromwasserstoff entsteht, welchen man durch eine mit rotem Phosphor gefüllte Röhre führt, um die Bromdämpfe zurückzuhalten.

Zusammensetzung.	K	39	32.7
	Br	80	67.3
	K Br	119	100.0

Eigenschaften. Das Bromkalium krystallisirt in Formen des regulären Systems, meist Würfeln, die oft ansehnliche

Grösse erlangen. Sp. Gew. = 2.69 bei 3.9°. Beim Glühen zerspringen die Krystalle sehr heftig, schmelzen bei 703° ohne Zersetzung, also in niedrigerer Temperatur als das Chlorid und das Sulfat des Kaliums und erstarren in der Kälte wieder krystallinisch.

Das Bromkalium erfordert zur Lösung 1.8 Teile Wasser bei 0°, 1.55 bei 20°, etwas weniger als 1 Teil bei 100°. Die Lösungen sind neutral und schmecken stark salzig. Bei 17° löst sich das Bromkalium in 200 Teilen Weingeist von 0.830 spec. Gewicht.

In der wässerigen Auflösung des Bromkaliums wird durch Zusatz mässig verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure keine sichtbare Veränderung hervorgerufen. Durch concentrirte Schwefelsäure jedoch wird Brom und Bromwasserstoff neben SO^2 entwickelt, durch concentrirte Salpetersäure die dunkelbraunen Verbindungen NOBr und $NOBr^3$.

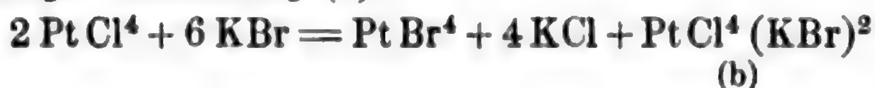
Bromkaliumlösung vermag selbst in der Wärme Kaliumpermanganatlösung (1 in 1000 Wasser) nicht zu entfärben und ebensowenig wird Brom in Freiheit gesetzt, wenn man die Lösung des Bromids mit *Bleihyperoxyd* (§§ 29 und 93) oder Manganhyperoxyd schüttelt; eine Schicht Äther, welche mit der Mischung kräftig geschüttelt wird, bleibt farblos. Im Falle des Bleihyperoxydes färbt sich aber der Äther alsbald braungelb, wenn man Essigsäure von ungefähr 3 pC zugibt; weder das Permanganat, noch das Manganhyperoxyd veranlasst jedoch unter dieser Bedingung die Abscheidung des Broms.

Durch *Eisenchlorid* wird das Bromkalium sogar bei 100° und Anwendung concentrirter Auflösungen nicht zersetzt.

Die Sauerstoffsalze des *Palladiums* erzeugen in Bromkaliumlösung einen Niederschlag von rotbraunem Palladiumbromid, welcher bei Anwendung von Palladiumchlorür ausbleibt, weil die Bromide und Chloride des Palladiums in den Chloriden der Alkalimetalle sehr leicht löslich sind.

Platinchlorid gibt mit Bromkaliumlösung gelbes Kaliumplatinchlorid (a): $3\,PtCl^4 + 4\,KBr = PtBr^4 + 2\,\underbrace{(PtCl^4\,2\,KCl)}_{(a)}$

oder bei Überschuss concentrirter Bromkaliumlösung die rote bromhaltige Verbindung (b):



$$2\,PtCl^4 + 6\,KBr = PtBr^4 + 4\,KCl + \underset{(b)}{PtCl^4(KBr)^2}$$

Kocht man das gelbe Salz (a) mit concentrirter Bromkaliumlösung, so erhält man beim Erkalten prächtig rote Krystalle von b.

Wenn man concentrirte Auflösung von Kupfervitriol mit dem zehnfachen Volum Schwefelsäure von 1.84 sp. Gew. zusammenbringt und Bromkaliumlösung auf die abgekühlte Mischung fliessen lässt, so entsteht nach sanftem Hin- und Herneigen eine schwarze Zone von *Kupferbromid* $CuBr^2$. Man erhält dieses noch mit dem kleinsten Tröpfchen einer Auflösung von Bromkalium in wenig Wasser, wenn man sie von gepulvertem, entwässertem Kupfervitriol aufsaugen lässt und diesen mit concentrirter Schwefelsäure berührt.

Beim Vermischen gesättigter Lösungen von Bromkalium und Sublimat entsteht ein weisser Niederschlag von Quecksilberbromid, welcher sich bei 17° in etwas weniger als 100 Teilen, bei 100° schon in 5 Teilen Wasser auflöst und von Weingeist, Sublimatlösung und Bromkaliumlösung ebenfalls reichlich aufgenommen wird.

Das Bromsilber fällt je nach Umständen bald weiss, bald gelb aus; es ist in Wasser nicht löslich, wohl aber in concentrirtem Ammoniak und heisser gesättigter Salmiaklösung, fast gar nicht in andern Ammoniumsalzen, auch nicht leicht in Natriumthiosulfat, von welchem Chlorsilber reichlich aufgenommen wird. Durch Digestion mit gesättigter Jodkaliumlösung geht das Bromsilber, wie auch das Chlorsilber, in Jodsilber über.

§ 89.

Prüfung. Das Bromkalium enthält sehr gewöhnlich Kaliumcarbonat, Sulfat und Chlorkalium, seltener Jodkalium und bromsaures Kalium. Auch Bromnatrium (§ 68) kommt nicht

leicht darin vor, da es weniger leicht krystallisirt, weit reichlicher löslich ist und sich schon durch seinen Wassergehalt verraten müsste; Bromkalium ist unfähig Krystallwasser aufzunehmen. Auf Natriumsalze im allgemeinen prüft man in der bei Pottasche und Kaliumhydroxyd beschriebenen Art, wobei die Untersuchung dadurch zu erleichtern ist, dass man das gepulverte Bromkalium mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser von 17° schüttelt. In den meisten Fällen würde die Flüssigkeit an Natriumsalz reicher sein als der Rückstand.

Auf einem Platindrahte in die nicht leuchtende Gasflamme eingeführt, darf das Bromkalium nicht die den *Natriumverbindungen* zukommende Gelbfärbung zeigen; das Bromkalium wird zuvor getrocknet und in einem getrockneten Glasrohre erhitzt („abgeknistert").

Um *Chlorkalium* aufzufinden, stützt man sich auf das geringere Atomgewicht des Chlors. Versetzt man die mit Salpetersäure angesäuerte Auflösung einer gewogenen Menge getrockneten Bromkaliums mit der eben erforderlichen Menge Silbernitrat, so kann sich im Filtrate weder Brom noch Silber finden; es wird nicht getrübt, wenn man noch mehr Bromkalium oder salpetersaures Silber zusetzt:

$$KBr + NO^3 Ag = NO^3 K + Ag Br.$$

Wenn aber das Bromkalium mit Chlorkalium verunreinigt ist, so reicht das Silbernitrat nicht hin, um Brom und Chlor vollständig auszufällen; das Filtrat gibt auf Zusatz von Silber aufs neue einen Niederschlag. Von den betreffenden Moleculargewichten ausgehend, erhält man z. B. folgende Zahlen:

119	Teile	KBr	bedürfen	170	Teile	Silbernitrat
100	„	„	„	142.800	„	„
99	„	„	„	141.372	„	„
100	„	„	liefern	157.900	„	Bromsilber
74.5	„	KCl	bedürfen	170	Teile	Silbernitrat
100	„	„	„	228	„	„
1	„	„	bedarf	2.280	„	„
100	„	„	liefern	192.600	„	Chlorsilber.

In geraden Zahlen entsprechen 7 Teile Bromkalium 10 Teilen Silbernitrat und 7 Teile Chlorkalium 15.97 Teilen Silbernitrat.

Während 1 g reines Bromkalium durch 1.428 g Silbernitrat vollständig zerlegt wird, beansprucht z. B. ein Präparat, welches 1 pC Chlorkalium enthält, schon 1.436 g Silbernitrat.

Der Unterschied von 8 mg ist zu gering; man würde sicherer gehen, wenn man mehrere Gramme Bromkalium in Arbeit nähme. Aber noch weit zweckmässiger ist es, jede der beiden Substanzen für sich in soviel Wasser aufzulösen, dass man 100 ccm erhält. 10 ccm Bromkaliumlösung, enthaltend 0.10 g Salz, werden dann vollkommen zersetzt durch 14.28 ccm Silberlösung, erfordern aber bei 1 pC Chlorkalium 14.36 ccm. Der Unterschied von 0.08 ccm ist allerdings auch nicht mit Sicherheit messbar; wenn man aber nach Zusatz von 14 ccm der einprocentigen Silberlösung für das weitere Titriren eine sehr viel stärker verdünnte anwendet, z. B. eine hundertfach verdünnte Normalsilberlösung (1.70 Silbersalpeter gelöst zu 1 Liter), so treten die Unterschiede hervor.

Enthielte das Bromkalium ausser Chlorkalium noch andere Salze, oder würde es in feuchtem Zustande der obigen Prüfung unterworfen, so müssten die Resultate unrichtig ausfallen.

Käme z. B. Chlornatrium in Bromkalium vor, so würde es leicht daran zu erkennen sein, dass es weit mehr Silberlösung beansprucht; 1 Teil NaCl erfordert ja 2.9 Silbernitrat. Aber der Mehrverbrauch an Silber könnte möglicherweise verdeckt werden durch gleichzeitigen Gehalt des Präparates an einem auf Silber nicht wirkenden Salze.

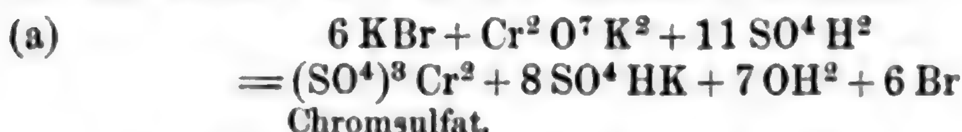
Um den *Chlor*gehalt zur Anschauung zu bringen, fällt man mit Hülfe von Silbernitrat in geringem Überschusse das Chlor, Brom und Jod, sammelt den Niederschlag und wäscht ihn von Silbersalz frei, so dass die letzten Tropfen des Filtrates auf Zusatz von Bromkalium klar bleiben. Hierauf schüttelt man den Silberniederschlag mit dem fünffachen Volum einer Auflösung von Ammoniumcarbonat (§ 61, S. 220) in 8 Teilen Wasser, wodurch Chlorsilber in Lösung gebracht

wird; ist dieses in der That vorhanden, so erhält man einen Niederschlag von Bromsilber, sobald man Bromkalium in die ammoniakalische Lösung tropft. Eine leichte Trübung, welche auch trotz der Abwesenheit von Chlor eintreten kann, ist gut von einem deutlichen Niederschlage zu unterscheiden.

Soll der Nachweis des Chlors in einem Gemenge geführt werden, worin zugleich Jodsäuresalze vorhanden sind, so muss man den Silberniederschlag mit schwefeliger Säure digeriren, um das Silberjodat in Jodid überzuführen.

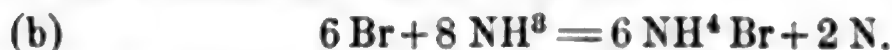
Man kann auch das Chlor neben dem Brom und Jod erkennen, indem man beide letztere Halogene durch Kochen des zu prüfenden Salzes mit Bleihyperoxyd und Essigsäure von 3 pC austreibt. Wenn das Gemenge dreimal aufs neue mit Hyperoxyd und Essigsäure zur Trockne gebracht wird, so gibt der Rückstand schliesslich an Wasser nur Chlorid, aber weder Jodid noch Bromid ab.

Eine dritte Methode der Nachweisung von Chlor neben Brom (und Jod) beruht auf der Bildung des in § 51, S. 197 erwähnten Chromylchlorids (Chlorochromsäure). Reines Bromkalium mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure gekocht, liefert ein aus Brom und Wasser bestehendes Destillat:



(a) $$6\,KBr + Cr^2O^7K^2 + 11\,SO^4H^2 = \underset{\text{Chromsulfat.}}{(SO^4)^3Cr^2} + 8\,SO^4HK + 7\,OH^2 + 6\,Br$$

Verdünnt man das gelbbraune Destillat mit Ammoniak, so wird es farblos, indem unter Stickstoffentwickelung hauptsächlich Bromammonium entsteht:



(b) $$6\,Br + 8\,NH^3 = 6\,NH^4Br + 2\,N.$$

Ist Chlormetall zugegen, so mischt sich dem Destillate CrO^2Cl^2, Chlorochromsäure, bei, indem im wesentlichen folgende Zersetzung gleichzeitig neben (a) erfolgt:

(c) $$4\,KCl + Cr^2O^7K^2 + 6\,SO^4H^2 = 3\,OH^2 + 6\,SO^4HK + 2\,CrO^2Cl^2$$

Die Verbindung CrO^2Cl^2 zerfällt mit Wasser in Chrom- und Salzsäure: $CrO^2Cl^2 + OH^2 = 2\,HCl + CrO^3$.

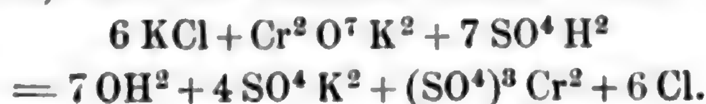
Fügt man dem Destillate verdünntes Ammoniak bei, so erhält man Ammoniumchromat $CrO^4(NH^4)^2$. In der Auf-

lösung dieses Salzes, welche die Gegenwart des Chroms schon durch ihre gelbe Farbe verrät, kann die Chromsäure mit aller Sicherheit nachgewiesen oder durch Erwärmen mit Salzsäure und Weingeist in grünes Chromoxydsalz übergeführt werden.

Um im Bromkalium, gestützt auf die Gleichungen (a) und (c), das Chlor nachzuweisen, bringt man daher 4 g des zu prüfenden Salzes mit 3 g Kaliumdichromat in eine gut getrocknete Retorte, deren Hals in eine Vorlage mündet, die etwas Wasser enthält, um Spuren von Chlor, welche immerhin bei der Zersetzung (c) auch auftreten, festzuhalten. Alsdann giesst man 8 g Schwefelsäure von 1.84 sp. Gew. in die Retorte, worauf die Destillation der schon bei 118° siedenden Chlorochromsäure vor sich geht und nur zuletzt durch Erwärmung unterstützt werden muss. Man neutralisirt das Destillat mit verdünntem Ammoniak (0.98 sp. Gew.) und prüft auf Chrom. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Jodid ist es zweckmässig, das zur Untersuchung bestimmte Salz zuvor mit gleichviel Kaliumdichromat zu schmelzen, um das Jod auszutreiben.

Dieser Prüfung darf das käufliche Bromkalium nicht unterworfen werden, weil sie noch geringere Mengen als 1 pC Chlorkalium anzeigt und 2 pC dieses Salzes (oder weniger) im officinellen Bromkalium nicht zu beanstanden sind. Nur ausnahmsweise wird chlorfreies Bromkalium in Wirklichkeit zu finden sein, so dass zur Prüfung des Präparates die Fällung mit Silberlösung benutzt werden muss.

Bei Verhältnissen, welche von denjenigen der Gleichung (c) abweichen, kann die Reaction anders verlaufen, z. B.:



$$6\,KCl + Cr^2O^7K^2 + 7\,SO^4H^2$$
$$= 7\,OH^2 + 4\,SO^4K^2 + (SO^4)^3Cr^2 + 6\,Cl.$$

In diesem Falle ist es möglich, das Chlor zu übersehen.

Kaliumchlorat würde sich zu erkennen geben, wenn man das verdächtige Kaliumbromid, mit der doppelten Menge Oxalsäure fein zerrieben, auf 70° erwärmt; durch das hierbei auftretende Chlorperoxyd (§ 87, S. 325) wird Brom frei gemacht. Durch Glühen eines mit Kaliumchlorat vermischten Salzes würde

das erstere in Chlorid übergeführt werden, daher alsdann mehr Silbernitrat beanspruchen, als das ungeglühte Kaliumbromid.

Ist *bromsaures Kalium* vorhanden, so färbt sich die Auflösung des Bromkaliums in 8 Teilen Wasser gelb, wenn man bei 15° gesättigte Auflösung von Oxalsäure, oder einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure von 1.110 sp. Gew. oder Salpetersäure von 1.3 sp. Gew. zugibt; beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff oder Äther geht das in Freiheit gesetzte Brom in diese Flüssigkeiten über. Nimmt man Salzsäure statt der Salpetersäure, so färbt sich die Auflösung, besonders in der Wärme, wegen der Bildung von Chlorbrom gelb. Essigsäure vermag nicht Brom aus Bromaten abzuscheiden, oder doch nicht vollständig.

Durch Schwefelwasserstoff wird die Bromsäure aus den Bromaten freigemacht und in Bromwasserstoffsäure übergeführt; gleichzeitig bildet sich Schwefelsäure und die Flüssigkeit, welche nun bleibend und stark sauer reagirt, trübt sich durch Abscheidung von Schwefel. Die Gegenwart von Chlorkalium und Bromkalium verhindert diese Reaction nicht. Wäre Jod zugegen, so ist dieses zuvor zu beseitigen, wie S. 335 angegeben.

Salpetersäure-Salze entdeckt man im Bromkalium, indem man es mit gleichviel Eisenfeile, Zinkfeile und festem Ätznatron zusammenbringt und ein der Mischung gleiches Volum Wasser zugibt. Bei Gegenwart von Nitraten wird die Salpetersäure durch den schon in der Kälte, noch reichlicher beim Erwärmen auftretenden Wasserstoff zu Ammoniak reducirt. Schiebt man in den Hals des Kölbchens einen Papierstreifen, auf welchen man mit Hülfe von Wasser Calomel eingerieben hat, so wird dieser durch das Ammoniak geschwärzt. Der Versuch muss durch den Nachweis ergänzt werden, dass dem Bromkalium nicht etwa ein Ammoniaksalz beigemengt ist.

Um die Salpetersäure noch in anderer Weise zur Anschauung zu bringen, fällt man eine gesättigte wässerige Lösung des Bromkaliums mit Bleiacetat in geringem Überschusse, oder genauer mit Silberacetat oder Silbersulfat und weist im

Filtrat die Salpetersäure nach (§ 42, S. 150). Die geringe Menge Bromblei, welche im erstern Falle in Lösung bleibt und das auf Zusatz von Schwefelsäure niederfallende Bleisulfat hindern die Reaction nicht.

Bei dem viel höhern Werte des *Jodkaliums* ist das Vorkommen desselben im Bromkalium zur Seltenheit geworden. Man erkennt es leicht, indem man das letztere in 8 Teilen Wasser gelöst mit 2 Teilen Stärkekleister (1 Stärke mit 100 Wasser gekocht) schüttelt, hierauf wenige Tropfen Chlorwasser ruhig auf die möglichst kalte Mischung fliessen lässt und dann das Reagirrohr sanft hin und her neigt. Ist Jodkalium zugegen, so entsteht eine blaue Zone von Jodstärke, welche jedoch bei allzureichlichem Zusatze von Chlorwasser ausbleibt, indem alsdann $JCl + HCl$ gebildet wird, dessen gelbe wässerige Lösung bei grösserer Verdünnung in farblose Jodsäure übergeht und daher nicht auf Stärke einwirkt. Doch kann man die blaue Färbung auch in diesem Falle erhalten oder wieder hervorrufen, wenn man die Flüssigkeit mit Stanniol schüttelt und ein Tröpfchen Salzsäure zugibt.

Jodkalium im Bromkalium lässt sich ferner auch erkennen, wenn man der Auflösung Eisenchlorid beifügt, wodurch nur Jod ausgeschieden wird, das man in Schwefelkohlenstoff überführen kann; einzelne Jodkaliumkrystalle würden durch Betupfen mit Platinchlorid (S. 330 und 345) entdeckt.

Es ist einleuchtend, dass die oben erwähnten Prüfungen des Bromkaliums, besonders auf Chlorkalium, nur dann richtig ausgeführt werden können, wenn kein Jod im Spiele ist. Man kann das letztere austreiben, indem man das Bromkalium mit chlorfreiem Bromwasser zur Trockne eindampft.

Geschichte. Das Bromkalium wurde 1826 durch Balard (vergl. Brom) zuerst dargestellt.

§ 90. Kaliumbromat. — Kalium bromicum.

Bildung. Wenn man Brom auf alkalische Hydroxyde ein-

wirken lässt, so entsteht, nach der Gleichung § 88, S. 328 Bromsäure-Salz (Bromat) neben Bromid.

Darstellung. Durch Sättigung von gelinde erwärmter Kalilauge von ungefähr 1.16 sp. Gew. mit Brom; der grösste Teil des Bromates krystallisirt in der Kälte und der Rest wird durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnen. Um das Salz von den letzten Spuren des Bromkaliums zu reinigen, ist oft wiederholtes Umkrystallisiren erforderlich. Sehr rein lässt sich das Bromat auch durch Zersetzung des reinen Baryumbromates (S. 328) vermittelst Kaliumsulfat erhalten.

Zusammensetzung.			
	Br	80	47.90
	3 O	48	28.75
	K	39	23.35
	BrO^3K	167	100.00

Eigenschaften. Die Krystallformen dieses Salzes, bald Nadeln, bald vierseitige bis sechsseitige Tafeln oder würfelartige Rhomboëder, gehören dem hexagonalen System an. Sp. Gew. = 3.27 bei 17.°5. Mit 15 Teilen Wasser von 15° oder 2 Teilen siedenden Wassers gibt das Bromat neutrale Lösungen von salzigem Geschmacke; von Weingeist wird es nur sehr spärlich aufgenommen.

Das Kaliumbromat verhält sich in den meisten Stücken dem Kaliumchlorat ähnlich, doch ist es nicht bewiesen, dass das Bromat in der Glühhitze neben Kaliumbromid auch ein dem Perchlorat entsprechendes Perbromat BrO^4K liefere, wie denn überhaupt die Überbromsäure, Perbromsäure, BrO^4H, ebensowenig darstellbar ist wie das Peroxyd BrO^2. Mit Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.) übergossen, zersetzt sich das Bromat nach der Gleichung:

$$2\,BrO^3K + SO^4H^2 = OH^2 + SO^4K^2 + 2\,Br + 5\,O.$$

Salpetersäure, Salzsäure, Oxalsäure wirken analog.

Die Auflösung des Bromates gibt, im Gegensatze zu dem Chlorat (§ 87, S. 323 und 326), mit Silbernitrat einen weissen, in Salpetersäure schwer, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag von BrO^3Ag, welcher in Wasser selbst bei Siedehitze kaum löslich ist; ebensowenig löst sich auch das jodsaure Silber.

Aus der Auflösung des Bromates wird durch Schwefelwasserstoff Schwefel abgeschieden (vergl. dagegen § 87, S. 326 und § 71, S. 259): $BrO^3K + 3SH^2 = 3OH^2 + KBr + 3S$; anders verhält sich auch hier das Jodat (§ 94).

Durch Chlor werden weder die Jodate noch die Bromate angegriffen, da Jodsäure und Bromsäure beständiger sind als die Chlorsäure.

§ 91. Jodkalium. — Kalium jodatum.

Darstellung. I. Die einfachste Methode beruht auf der Bildung von Jodkalium und jodsaurem Kalium beim Eintragen von Jod in Ätzkalilösung, indem hier wie immer unter ähnlichen Umständen (§ 90, S. 338; auch § 6, S. 26) eine Teilung des Haloïds eintritt:

$$6J + 6KOH = 3OH^2 + JO^3K + 5KJ.$$

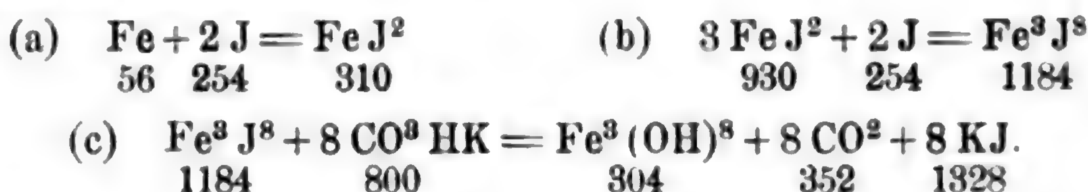
Man rührt in Kalilauge von 1.333 sp. Gew. so lange Jod ein, bis die Flüssigkeit dauernd bräunliche Farbe angenommen hat, mischt dann Stärkemehl (ungefähr $^1/_{10}$ vom Gewichte des Jods) dazu und dampft zur Trockne ein. Um das Jodat (jodsaure Kalium) in Jodkalium überzuführen, bringt man das Salzgemenge portionenweise in einem eisernen Tiegel zum gelinden Glühen, wobei der Sauerstoff des Jodates zur Verbrennung der Stärke dient. Die verkohlte Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die Lösung filtrirt und zur Trockne eingedampft.

Weniger vollständig gelingt die Reduction der Jodsäure durch längere Erwärmung der Salzlösung mit Eisenfeile oder Zinkblech. In betreff der völligen Befreiung des Salzes von jodsaurem Kalium gelten überhaupt die bei Bromkalium hinsichtlich des Kaliumbromates hervorgehobenen Thatsachen.

Wenn chlorfreies Ätzkali billig genug zu haben ist, so wird obiges Verfahren vorgezogen.

II. Weit leichter als das Kaliumhydroxyd ist das Monokaliumcarbonat (Kalium bicarbonicum § 99) frei von Chlor zu erlangen und in folgender Art auf Jodkalium zu ver-

arbeiten. Man löst in wässerigem Eisenjodür (Ferrojodid) noch soviel Jod auf, wie die Formel (einer nicht darstellbaren Verbindung) $Fe^3 J^8$ angibt und fällt bei Siedehitze mit Monokaliumcarbonat. Dadurch entsteht ein dichtes, schwarzes Hydroxyd, das bald zu Boden sinkt und sich leicht auswaschen lässt. Diese Darstellung verläuft nach folgenden Gleichungen und Zahlenverhältnissen:



(a) $Fe + 2\,J = Fe\,J^2$ (56, 254, 310)   (b) $3\,Fe\,J^2 + 2\,J = Fe^3 J^8$ (930, 254, 1184)

(c) $Fe^3 J^8 + 8\,CO^3 HK = Fe^3 (OH)^8 + 8\,CO^2 + 8\,KJ.$ (1184, 800, 304, 352, 1328)

Man erwärmt hiernach gelinde z. B. 450 g Wasser mit 25 g Eisenfeile und bringt allmählich unter Vermeidung starker Erhitzung 85 g Jod dazu. Die grünliche Lösung wird filtrirt und in verschlossener Flasche mit 28 g fein zerriebenem Jod in der Wärme geschüttelt, bis letzteres gelöst ist, worauf man die Flüssigkeit in eine siedende Lösung von 89 g Monokaliumcarbonat in 300 g Wasser giesst und eindampft, bis sich das Eisenhydroxyd gut absetzt. Dieses entspricht einem Hydroxyde des Magneteisens $(Fe^2 O^3 Fe O)\,4\,OH^2$ und besitzt mehr als andere Eisenhydroxyde die hier besonders wertvolle Eigenschaft, sich dicht abzusetzen. Man filtrirt dasselbe ab, wäscht es aus und dampft die gesamte Flüssigkeit zur Trockne ein. Die Salzmasse wird in ihrem doppelten Gewichte Wasser wieder aufgenommen, mit Jodwasserstoffsäure wenn nötig neutralisirt und zur Krystallisation eingedampft. Die hierzu erforderliche kleine Menge Jodwasserstoffsäure entwickelt man aus einem Kölbchen, das 1 Teil Phosphor, am besten roten, 11 Teile Jodkalium, 20 Teile Jod und 25 Teile Wasser enthält:

$$P + 2\,KJ + 5\,J + 4\,OH^2 = PO^4 HK^2 + 7\,HJ.$$

Die bei grössern Mengen heftige Einwirkung regelt man nach Bedarf durch kaltes oder warmes Wasser, in welches man den Kolben tauchen lässt. Will man die Anwendung des Jodkaliums zu diesem Zwecke vermeiden, so kann man so verfahren, wie in § 88, S. 329) angegeben, indem man statt des Broms 122.2 Teile Jod in Arbeit nimmt.

III. Seitdem aus Südperu beträchtliche Mengen von Jodkupfer (§ 3; auch S. 345) in den Handel kommen, verarbeitet man dieses auf Jodkalium. Das gewaschene Jodid wird zerrieben und unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt:

$$Cu^2 J^2 + SH^2 = Cu^2 S + 2 HJ.$$

Die sogleich abzugiessende Jodwasserstoffsäure befreit man durch Schütteln mit Jod von Schwefelwasserstoff und neutralisirt sie am besten mit Monokaliumcarbonat. — Das Schwefelkupfer kann geröstet, der Vitriol ausgelaugt und das zurückbleibende Kupferoxyd mit Kupfererzen verarbeitet werden; der Vitriol dient immer wieder zur Fällung von Kupferjodür (Cuprojodid).

Auch die bei Bromkalium beschriebene dritte Darstellungsmethode eignet sich für die Gewinnung des Jodkaliums, weniger die vierte, weil durch Bildung von Jodstickstoff Gefahr und Verlust von Jod eintreten könnte.

IV. Es ist auch möglich, aus dem *Varec* (§ 3, S. 13) unmittelbar Jodid abzuscheiden. Man dampft die von den auskrystallisirten Salzen (Sulfaten und Chloriden) abgegossene Mutterlauge zur Trockne ein, röstet den Rückstand gelinde, um die Sulfide zu oxydiren und zieht die Masse mit kaltem Wasser aus. Die durch Verdampfung der Auflösung erhaltenen Salze werden mit Weingeist ausgekocht, wodurch man ein hauptsächlich aus Natriumjodid und halb soviel Kaliumjodid bestehendes Gemenge erlangt, welches mit Kaliumcarbonatlösung digerirt wird, um das Jodnatrium in Jodkalium zu verwandeln: $2 NaJ + CO^3 K^2 = CO^3 Na^2 + 2 KJ$. In die Auflösung leitet man einen Strom von Kohlendioxyd, wodurch der grösste Teil des Natriumcarbonates in Form von $CO^3 H Na$ ausgefällt wird; der Rest des letzteren muss durch Umkrystallisiren des Jodkaliums entfernt werden.

Zusammensetzung.	K	39	23.5
	J	127	76.5
	KJ	166	100.0

§ 92.

Eigenschaften. Aus reinen Lösungen krystallisirend, tritt das Jodkalium in durchsichtigen Würfeln auf, in alkalischen Laugen bilden sich leichter porzellanartige Würfel, bisweilen zu Säulen aneinander gereiht, seltener Octaëderflächen. Concentrirte, wässerige Jodkaliumlösung vermag Bleijodid (§ 136) aufzunehmen; aus einer solchen Flüssigkeit krystallisirt das Jodkalium in der Kälte in abgestumpften Octaëdern und Granatoëdern.

Das Salz besitzt einen eigentümlichen schwachen Geruch; sein sp. Gew. ist bei 17° sehr nahe = 3. Es *schmilzt* bei 639° schon im Glasrohre über dem einfachsten Weingeistlämpchen, weit leichter und dabei nicht so heftig zerspringend wie das Bromkalium; bei der Abkühlung erstarrt das Jodkalium als undurchsichtige Krystallmasse. In mässiger Rotglut verdampft es reichlich, verliert aber dabei Jod; das zurückbleibende Salz zeigt sich alkalisch und enthält Jodat, wenn es eine Stunde lang in schmelzendem Flusse erhalten worden ist.

An sehr feuchter Luft zerfliesst das Jodkalium; Ozon, wie auch Kohlensäure, veranlasst durch Jodabscheidung eine gelbliche Färbung. Es versteht sich hiernach, dass diese Erscheinungen sich sehr bald auch in Jodkaliumlösungen zeigen, welche z. B. mit kohlensäurehaltigem Wasser dargestellt werden. Setzt man Jodkalium in 50 Teilen frisch ausgekochten Wassers in geschlossenem Rohre dem vollen Sonnenscheine aus, so bleibt die Flüssigkeit farblos, nimmt aber gelbliche Farbe an, wenn man sie in lose verschlossenem Glase aufbewahrt; durch Erwärmung im Wasserbade lässt sich wieder Entfärbung herbeiführen.

Zur *Auflösung* von 10 Teilen Jodkalium sind erforderlich: 7.87 Teile Wasser von 0°, 7.04 bei 17.5°, bei Siedehitze 4.4; die gesättigte Lösung siedet bei 118°. Bei 0° gesättigte Lösung gefriert noch nicht bei —25°, eine 40procentige erstarrt bei —12°. Die Lösungen schmecken scharf salzig und sind bei völliger Reinheit des Salzes neutral.

Wenn man 140 Teile Jodkalium in 100 Teile Wasser von 10°.8 einrührt, so sinkt das Thermometer auf —11.°7.

In absolutem Alcohol ist das Jodkalium schwer löslich; bei 17° erfordert es 12 Teile, bei Siedehitze 5 Teile Weingeist von 0.830 sp. Gew. zur Lösung. — Von entwässertem Glycerin wird es in der Wärme sehr reichlich aufgenommen und krystallisirt nicht leicht wieder heraus.

166 Teile (1 Mol.) Jodkalium, gelöst in 332 Teilen Wasser, nehmen ohne bedeutende Temperaturveränderung 254 Teile (2 At.) Jod auf. Die schwarzbraune Flüssigkeit lässt auf Zusatz von wenig Wasser 127 Teile (1 At.) Jod fallen. Die abgegossene Lösung gibt an Schwefelkohlenstoff nicht leicht alles Jod ab, ebensowenig die ursprüngliche Lösung, während wässerige und weingeistige Jodlösung durch Schwefelkohlenstoff entfärbt wird. Aus Schwefelkohlenstoff, der mit Jod gesättigt ist, kann man hingegen durch Schütteln mit wässeriger oder weingeistiger Jodkaliumlösung das Jod leichter wegnehmen. Es sind daher wenigstens in der weingeistigen Lösung Verbindungen von den Formeln KJ^2 und KJ^3 anzunehmen. Man erhält die letztere als stahlgraue Krystallmasse bei der Abkühlung eines in gelinder Wärme zusammengeschmolzenen Gemenges von Jodkalium und Oxalsäure.

Verdünnte Säuren, auch Kohlensäure, rufen in der Auflösung des reinen Jodkaliums keine sichtbare Veränderung hervor, bewirken aber die Abscheidung von Jod, sobald die geringste Menge von *Jodsäuresalz* zugegen ist. Kaliumjodat für sich wird zwar durch Säuren nicht oder nur sehr langsam gefärbt, aber die z. B. durch Oxalsäure, Weinsäure, Schwefelsäure oder reine Salpetersäure in Freiheit gesetzte Jodsäure wirkt sogleich zersetzend:

$$5\,KJ + JO^3H + 5\,NO^3H = 3\,OH^2 + 5\,NO^3K + 6\,J.$$

Aus Jodwasserstoff und aus Jodiden scheidet Jodsäure allein schon Jod ab: $JO^3H + 5\,HJ = 3\,OH^2 + 6\,J$

$$3\,JO^3H + 5\,KJ = 3\,KOH + 2\,JO^3K + 6\,J$$

oder unter Mitwirkung anderer Säuren:

$$JO^3H + 5KJ + 5HCl = 3OH^2 + 5KCl + 6J.$$

Enthält die Salpetersäure Spuren von niedrigern Stickstoffoxyden, so wird Jod frei, auch wenn kein Jodat zugegen ist.

Aus Jodkaliumlösung wird das *Jod* ferner *ausgeschieden* durch Chlor und Brom (durch Überschuss wird dasselbe gelöst), durch Chromsäure, Ferrisulfat und Ferrichlorid (nicht aber durch Ferriacetat), durch das Chlorat und die Chromate des Kaliums nach Zusatz verdünnter Säure. Auch Wasserstoffhyperoxyd bringt das Jod zur Abscheidung, namentlich wenn man noch Essigsäure zugibt: $2KJ + O^2H^2 = 2KHO + 2J$.

Auf Bromide und Chloride wirkt dagegen das Wasserstoffhyperoxyd nicht ein.

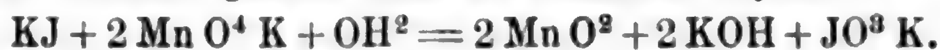
Die Jodwasserstoffsäure ist wenig beständig und kann daher nicht wohl durch Destillation von Jodkalium mit stärkeren Säuren dargestellt werden. Befeuchtet man dasselbe mit wenig *Schwefelsäure* von 1.84 sp. Gew., so tritt folgende Zersetzung ein: $8KJ + 9SO^4H^2 = 4OH^2 + 8SO^4HK + SH^2 + 8J$.

Bei Überschuss von Säure verläuft die Reaction anders:

$$2KJ + 3SO^4H^2 = 2OH^2 + 2SO^4HK + SO^2 + 2J.$$

Schwächere Schwefelsäure liefert auch HJ.

Durch *Kaliumpermanganat* wird das Jod des Jodkaliums je nach der Concentration der Lösungen und je nach der Temperatur in Freiheit gesetzt oder zu Jodsäure oxydirt:



$$KJ + 2MnO^4K + OH^2 = 2MnO^2 + 2KOH + JO^3K.$$

Erhitzt man ein fein gepulvertes Gemenge von Kaliumpermanganat und Jodkalium, so entwickelt sich kein Jod.

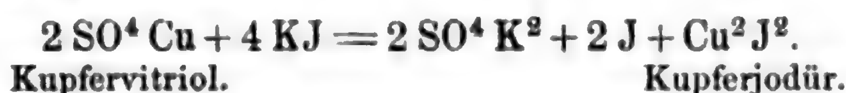
Palladiumsalze erzeugen in Jodkaliumlösung einen schwarzen, bei Anwendung von Palladiumchlorid sehr langsam zu Boden sinkenden Niederschlag PdJ^2. Diese nicht krystallisirbare Verbindung löst sich in concentrirter Jodkaliumlösung auf, in Wasser aber so wenig, dass sie sich in Form dunkelbrauner Flocken im Laufe eines Tages zeigt, wenn auch nur noch 1 Teil Jodkalium in 400 000 Teilen Wasser vorhanden ist. Die entsprechenden Verbindungen des Chlors und Broms (vergl. S. 330) sind in Wasser löslich.

Durch *Platinchlorid* wird aus Jodkalium zunächst Jod und Platinjodid als schwarzer, amorpher, an der Glaswand haftender Niederschlag ausgeschieden:

$$PtCl^4 + 4\,KJ = 4\,KCl + PtJ^2 + 2\,J.$$

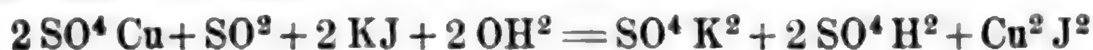
Bald zeigt sich auch ein Platinspiegel am Glase. Bei sehr grosser Verdünnung entsteht nur eine braune Färbung. Filtrirt man im ersteren Falle und setzt noch mehr Platinchlorid zu, so fällt auch das gelbe krysallisirte Salz $PtCl^4(KCl)^2$ nieder, welches aus einer Mischung von jodsaurem Kalium und Platinchlorid ohne Jodabscheidung erhalten wird. — Ein Jodkaliumkrystall wird, im Gegensatze zu Bromkalium, aus den oben erwähnten Gründen schwarz, wenn man ihn mit der Lösung von Platinchlorid oder Palladiumchlorid berührt.

Da die Verbindung CuJ^2 nicht darstellbar ist, so entsteht bei der Vermischung eines *Cuprisalzes* (doch nicht bei Anwendung des alkalischen Tartrates) mit Jodkalium weisses Kupferjodür (Cuprojodid), welches wegen des gleichzeitig austretenden Jods braun erscheint:



$$\underset{\text{Kupfervitriol.}}{2\,SO^4Cu} + 4\,KJ = 2\,SO^4K^2 + 2\,J + \underset{\text{Kupferjodür.}}{Cu^2J^2}.$$

Wird von vornherein durch ein Reductionsmittel für Umwandlung des Cuprisalzes in Cuprosalz gesorgt, so scheidet sich kein Jod aus:



$$2\,SO^4Cu + SO^2 + 2\,KJ + 2\,OH^2 = SO^4K^2 + 2\,SO^4H^2 + Cu^2J^2$$

Statt des Schwefeldioxydes kann auch Eisenvitriol dienen.

Wenn man einen Tropfen Kupfervitriollösung auf ein möglichst kleines Körnchen Jodkalium bringt, so färbt es sich durch das ausgeschiedene Jod schwarz; fliessen einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure dazu, so bleibt diese, von den Jodflittern abgesehen, ungefärbt, wenn man weiter mit Schwefelsäure verdünnt.

Mit Sublimatlösung betupft, färbt sich das Jodkalium rot; das Quecksilberjodid löst sich aber im Überschusse des Jodkaliums wieder auf.

Jodsilber, aus Silberlösungen gefällt, ist gelblich, bei Gegenwart von viel Ammoniak wird es blasser, ohne sich zu lösen; es wird spärlich von Natriumthiosulfat, ziemlich reichlich von gesättigter wässeriger Jodkaliumlösung aufgenommen. Die Neigung des Silbers, sich mit Jod zu verbinden, ist so gross, dass alles Jod aus einer Jodkaliumlösung abgeschieden wird, welche man mit überschüssigem Chlorsilber oder Bromsilber schüttelt.

§ 93.

Prüfung. Das Jodkalium kann leicht mit den bei Bromkalium genannten Salzen verunreinigt sein, deren Auffindung in der dort, § 89, angegebenen Weise geschieht. Auch mit Bezug auf *Jodnatrium* gelten die Erörterungen über Bromnatrium hier noch in höherem Grade. Jodnatrium ist zerfliesslich und verliert bei der Aufbewahrung, wie beim Glühen sehr bald Jod, wie denn überhaupt die Neigung des Jods, mit Natrium eine Verbindung einzugehen, so gering ist, dass man beide Elemente ohne Gefahr zusammenschmelzen kann, während Jod und Kalium sich beim Erwärmen unter Explosion vereinigen.

Mit Rücksicht auf den möglichen Wassergehalt des Jodnatriums (§ 69, S. 248) ist das Jodkalium zunächst so zu prüfen, dass man eine sorgfältig gewählte Probe, welche die Durchschnittsbeschaffenheit der Ware genau darstellt, bei 180° trocknet. Dieses Salz dient auch zu den folgenden Versuchen, so z. B. zur Schmelzung. Reines Jodkalium schmilzt im Glasrohre über der Weingeistlampe zu einer leicht beweglichen, klaren und farblosen Flüssigkeit, was durch mancherlei Beimengungen mehr oder weniger verhindert würde. Ein trockenes, klar schmelzendes Salz, welches mit 12 Teilen warmen Weingeistes von 0.830 sp. Gew. (bei 17°) eine auch nach dem Erkalten klar bleibende Auflösung gibt, kann nicht erhebliche Mengen von Sulfaten, Chloriden, Jodaten enthalten. Auch Kaliumnitrat und Bromkalium sind schon hierdurch so gut wie ausgeschlossen.

Eine fernere Prüfung des Jodkaliums besteht, wie bei Bromkalium, in der quantitativen Bestimmung des Haloïds.

116 Teile KJ erfordern 170 Teile NO^3Ag und liefern 235 Teile Ag J
100 „ „ „ 102.4 „ „ „ „ 141.5 „ Ag J

Die Untersuchung wird in der S. 332 angegebenen Art ausgeführt.

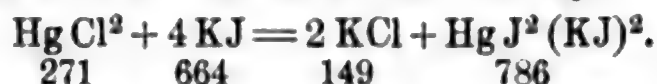
Nicht minder genaue Methoden zur Bestimmung des Jods gibt die Massanalyse an die Hand. Kocht man z. B. Jodkalium mit Eisenchlorid, so erhält man Eisenchlorür und freies Jod, das, in Jodkalium aufgefangen, volumetrisch so scharf messbar ist, wie das Eisenchlorür (Ferrochlorid):

$$2\,KJ + Fe^2\,Cl^6 = 2\,KCl + 2\,Fe\,Cl^2 + 2\,J.$$

Destillirt man mit chlorfreiem Ferrisulfat, so kann man den Rückstand auf Chlor prüfen.

Diese Operationen allein belehren im Grunde schon genügend über die Reinheit des Jodkaliums.

Quecksilberjodid verbindet sich mit Jodkalium zu dem krystallisirbaren gelben Salze $Hg\,J^2\,KJ$, welches durch Wasser zersetzt wird: $2\,Hg\,J^2\,KJ = Hg\,J^2 + Hg\,J^2\,(KJ)^2$. Die letztere Verbindung gibt mit Wasser eine ungefärbte Lösung, aus welcher sie zwar nicht krystallisirt. Dieselbe entsteht auch, wenn man Sublimat und Jodkalium zusammenbringt:



$$\underset{271}{Hg\,Cl^2} + \underset{664}{4\,KJ} = \underset{149}{2\,KCl} + \underset{786}{Hg\,J^2\,(KJ)^2}.$$

Wenn man Quecksilberchlorid, in 16 Teilen Wasser gelöst, mit Jodkalium (1 in 9 Wasser) mischt, so erhält man eine klare, farblose Auflösung, sofern die beiden Salze im Verhältnisse ihrer Moleculargewichte genommen werden. Der geringste Überschuss von Sublimat hat aber die Abscheidung von Quecksilberjodid zur Folge: $Hg\,J^2\,(KJ)^2 + Hg\,Cl^2 = 2\,KCl + 2\,Hg\,J^2$. Mit andern Worten: Wenn das Jodkalium nicht rein ist, also weniger KJ in die Reaction bringt, so entsteht bei den oben erwähnten Gewichtsverhältnissen ein roter Niederschlag von $Hg\,J^2$ und nicht eine farblose Lösung. Der Versuch gibt also eine rasche Prüfung des Jodkaliums an die Hand.

Will man ein nicht völlig reines Jodkalium zulassen, so kann diese Probe leicht entsprechend eingerichtet werden. Wenn z. B. 2 pC fremde Stoffe im Jodkalium geduldet werden sollen, so müsste man gestatten, dass nicht schon 664 Teile Jodkalium, sondern erst 677 mit 271 Sublimat eine farblose Lösung geben (100 : 102 = 664 : 677).

Die oben angedeuteten Reactionen zwischen Sublimat und Jodkalium sind jedoch in ihrem Verlaufe in hohem Grade durch die Temperatur und die Concentration der Flüssigkeiten bedingt, daher sich die darauf gegründete Prüfungsmethode nur zu raschen Vergleichungen eignet.

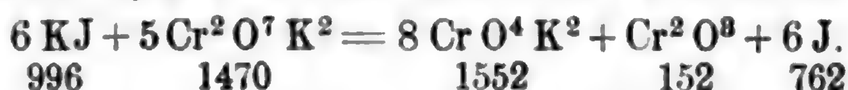
Um die Beimischung von *Chlorkalium* oder *Chlornatrium* nachzuweisen, beginnt man damit, das fein gepulverte Jodkalium mit dem vierfachen Gewichte Weingeist von 0.830 sp. Gew. unter anhaltendem Umschütteln zu erwärmen. Der nach dem Erkalten und mehrmaligen Durchschütteln ungelöste Anteil (R) des Präparates ist bei weitem reicher an Chloriden, als die Auflösung (S), weil letztere viel spärlicher oder so gut wie gar nicht in Weingeist übergehen. Dasselbe gilt auch von den Jodiden, Carbonaten, Sulfaten, sowie von Bromkalium, welche Salze ebenfalls in R aufgesucht werden müssen.

Die Auflösung S lässt beim Erkalten oder nach angemessener Concentration auch wohl noch eine geringe Menge (P) der zuletzt genannten schwer löslichen Salze fallen, welche ebenfalls näher untersucht werden müssen.

Man trocknet das Salz R, löst 1 g davon in 10 g Wasser auf, setzt 10 g Ammoniak von 0.96 sp. Gew. zu, schüttelt damit 1.10 g Silbernitrat, gelöst in 10 Teilen Wasser, und lässt das Jodsilber absitzen; dieses erfolgt bei dem hier empfohlenen Überschusse an Silber sehr bald. War Chlormetall zugegen, so enthält die klare Flüssigkeit Chlorsilber, welches herausfällt, wenn man dieselbe mit Salpetersäure (1.18) übersättigt, und zwar verrät sich schon $^1/_2$ pC Chlorkalium, welches in der Ware vorhanden war, jetzt durch eine sehr starke Trübung. Tritt bei diesem Verfahren nur eine leichte Trübung sogleich oder erst nach einigen Minuten ein, so enthielt das Jodkalium

weniger als ½ pC Chlorkalium (vielleicht mit etwas KBr), was seiner medicinischen Verwendung nicht Eintrag thut. — Der Verdampfungsrückstand von S dient zu Gegenproben auf Chlor und Jodsäure.

Die Nachweisung des Chlors vermittelst der bei Bromkalium (S. 335) auseinandergesetzten Darstellung von CrO^2Cl^2 gelingt *nicht*, wenn neben Jodid nur wenig Chlorid vorhanden ist. Dagegen kann man sich des roten Kaliumchromates bedienen, um das Jod auszutreiben. Schmilzt man diese beiden Salze zusammen, so bleibt das Chlorkalium unverändert zurück:



$$\underset{996}{6\,KJ} + \underset{1470}{5\,Cr^2O^7K^2} = \underset{1552}{8\,CrO^4K^2} + \underset{152}{Cr^2O^3} + \underset{762}{6\,J}.$$

Um die Zersetzung zu erleichtern, empfiehlt sich die Anwendung einer grössern Menge des Chromates, z. B. 2000 Teile statt 1470. Im Filtrate der Schmelze lässt sich alsdann das Chlor nachweisen, begleitet von Brom, wenn das Salz auch dieses Element enthalten hatte. — Auf nassem Wege wirkt das Chromat ebenso, wenn man Schwefelsäure zugibt.

Um *Brom* aufzusuchen, erwärmt man eine Probe des zu beurteilenden Jodkaliums in 40 Teilen Wasser im Wasserbade, fügt ein wenig Kupfervitriol bei und lässt die Flüssigkeit eindampfen, bis das in Freiheit gesetzte Jod verjagt ist, worauf man unter verschiedenen Malen verdünnte Kupfervitriollösung zugibt, solange noch Jod ausgeschieden wird. Das nunmehr eingetrocknete Salzgemenge muss deutlich, aber möglichst schwach grün gefärbt sein. Man zieht es nach und nach mit kleinen Mengen Wasser aus, filtrirt von Kupferjodür ab und dampft die Lösungen ein. Ist Brom vorhanden, so schwärzen sich allmählich die Ränder der Schale durch wasserfreies Kupferbromid $CuBr^2$. Ein Tröpfchen Wasser muss es sofort wieder zu blassgrüner Flüssigkeit lösen, in welcher sich beim Abdampfen die schwarzen Kreise aufs neue einstellen. Am deutlichsten zeigen sich dieselben, wenn man in die warme, ganz trockene Schale Schwefelsäure von 1.840 sp. Gew. fliessen lässt, wodurch das Kupferbromid noch vollständiger entwässert, jedoch nach einiger Zeit zersetzt wird. Es gelingt in dieser

Art, mit aller Sicherheit 1/2 mg Bromkalium und selbst noch weniger zur Anschauung zu bringen, welches mit 49.5 mg Jodkalium vermischt ist. Das weisse Jodkupfer wird durch Schwefelsäure erst nach einiger Zeit unter Jodabscheidung zersetzt.

Da es möglich ist, das Jod aus dem Jodkalium durch Kochen mit Bleihyperoxyd oder Kaliumpermanganat (§ 88, S. 330) auszutreiben, so kann man das Filtrat nochmals mit dem Hyperoxyd unter Zusatz von wenig Essigsäure von 3 pC der Destillation unterwerfen und nunmehr die übergehende Flüssigkeit auf Brom prüfen.

Jodsaures Kalium ist in Weingeist von 0.830 sp. Gew. fast unlöslich, so dass eine irgend erhebliche Menge desselben hauptsächlich in dem S. 348 besprochenen Rückstande R bleiben würde, wenn auch der mit Jodkalium gesättigte Weingeist mehr jodsaures Kalium aufzunehmen vermag, als reiner Weingeist. Um schärfer darauf zu prüfen, löst man den Rückstand R in Wasser, tropft die Auflösung auf einen Krystall von Oxalsäure oder Weinsäure und schüttelt ihn mit Schwefelkohlenstoff, welcher sich sofort durch das frei gewordene Jod färbt. Bedingung zum Eintritte dieser Reaction ist jedoch, dass noch Jodkalium vorhanden sei (vergl. § 92, S. 343).

Zur Reduction der Jodsäure kann man sich auch des Wasserstoffes bedienen. Man legt in die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Auflösung von R ein Zinkstäbchen und schichtet Stärkemehllösung (1 in 100) an die Oberfläche der Flüssigkeit; bei Gegenwart von Jod bildet sich nach sanftem Schaukeln des Reagirrohres alsbald eine blaue Zone. Jodkalium wird durch Wasserstoff unter diesen Umständen nicht verändert. Auch Schwefelwasserstoffwasser scheidet aus Jodsäure-Salzen Jod ab, doch wird die braune, durch gleichzeitig frei gewordenen Schwefel trübe Flüssigkeit sofort wieder entfärbt, weil sich, neben Schwefelsäure, auch Jodwasserstoffsäure bildet.

In Jodkalium, welches Jodsäure-Salz enthält, wird bei längerer Aufbewahrung schon durch den Einfluss der atmosphärischen Kohlensäure eine Abscheidung von Jod herbeige-

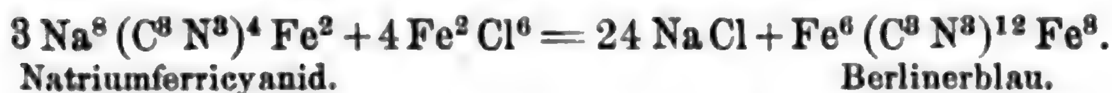
führt, welches dann, auf das feuchte Jodkalium einwirkend, die Braunfärbung einer ursprünglich weissen Ware zur Folge hat.

Arsen findet man im Jodkalium, indem man die verdünnte, mit Schwefelsäure angesäuerte Auflösung mit Zink in Berührung bringt und einen mit Silberlösung betupften Papierstreifen über die Mündung des Reagirrohres hält. Entwickelt sich neben Wasserstoff auch Arsenwasserstoff, was bei Gegenwart von arseniger Säure sehr bald eintritt, langsamer, wenn Arsensäure zugegen ist, so wird Silber als schwarzer oder gelber Fleck auf dem Papier ausgeschieden (vergl. § 36, S. 130). Ebenso gut kann man das Jodkalium in Ätzlauge auflösen und die Entwickelung von Arsenwasserstoff in der bei Natriumhydroxyd § 17 beschriebenen Art vornehmen.

Salpetersäure wird in saurer Lösung durch Zink zu niedrigern Oxyden des Stickstoffes reducirt, welche aus Jodkalium Jod freimachen. Man kann daher in dieser Weise das Jodkalium auf Salpetersäuresalz prüfen, wenn es frei von Jodsäure ist. Ausserdem kann es in der bei Bromkalium, S. 336, erwähnten Art auf Salpetersäure geprüft werden.

Sollte das Jodkalium *Cyankalium* oder *Jodcyan* enthalten, so werden diese gefährlichen Beimengungen erkannt, wenn man die Ware mit Weinsäure und Wasser der Destillation unterwirft. In den ersten Tropfen der bei guter Abkühlung verdichteten Flüssigkeit ist Cyanwasserstoff aufzusuchen. Man erwärmt dieselben mit wenig Natronlauge, gibt einige Körnchen Ferrosulfat, eine Spur Eisenchlorid dazu und übersättigt endlich mit Salzsäure, wobei Berlinerblau zurückbleibt, sofern das Destillat Cyanwasserstoff enthalten hatte. Aus diesem war zunächst Natriumcyanid, hierauf Natriumferrocyanid und endlich Berlinerblau $Fe^7 (CN)^{18}$ entstanden:

$$12\,NaCN + 2\,SO^4 Fe = 2\,SO^4 Na^2 + Na^8 (C^3 N^3)^4 Fe^2$$



$$3\,Na^8 (C^3 N^3)^4 Fe^2 + 4\,Fe^2 Cl^6 = 24\,NaCl + Fe^6 (C^3 N^3)^{12} Fe^8.$$

Natriumferricyanid. Berlinerblau.

Die durch das Natron gleichzeitig abgeschiedenen Eisenhydroxyde werden von der Salzsäure aufgelöst.

Geschichte. (Siehe S. 20.) H. DAVY zeigte 1813, dass durch Kochen von Jod mit Ätzlauge Jodid und Jodat entsteht. Der Apotheker BAUP in Vevey lehrte 1821 die Darstellung des Jodkaliums mit Hülfe von Eisenjodid und Kaliumcarbonat.

§ 94. Kaliumjodat. Jodsaures Kalium. — Kalium jodicum.

Bildung. Unter den verschiedenen Bildungsweisen dieses Salzes wurde bereits § 91, S. 339 diejenige hervorgehoben, welche auf der Einwirkung des Jods auf alkalische Hydroxyde beruht. Bei Überschuss von Alkali entsteht aber auch Perjodat JO^4K.

Darstellung. Man entzieht dem Gemenge von Jodat und Jodid das letztere durch siedenden Weingeist von 0.880 sp. Gew. und krystallisirt das Jodat aus Wasser um. Oder man zerreibt 127 Teile Jod mit Wasser und leitet Chlor ein, bis das Jod aufgelöst ist, worauf man 122.5 Teile gepulvertes Kaliumchlorat einträgt und gelinde erwärmt:

$$JCl + ClO^3K = 2\,Cl + JO^3K.$$

Während der Abkühlung krystallisirt das Jodat.

Zusammensetzung.			
	J	127	59.35
	3 O	48	22.43
	K	39	18.22
	JO^3K	214	100.00

Eigenschaften. Die Krystalle des Kaliumjodats gehören dem regulären System an, pflegen aber nicht gut ausgebildet zu sein; aus heissen Lösungen erhält man Würfel. Es ist sehr bemerkenswert, dass die Krystallformen der Kaliumsalze der Chlorsäure, Bromsäure und Jodsäure nicht übereinstimmen (vergl. § 87 und § 90).

Bei 0° erfordert das Jodat 21 Teile Wasser zur Lösung, bei 20° wenig mehr als 12 Teile, bei Siedehitze 3 Teile. Von Wasser, welches Jodkalium enthält, wird das Jodat weit reichlicher aufgenommen; in Alcohol ist es unlöslich. Die

wässerige Lösung des Jodates ist neutral und ohne auffallenden Geschmack; das Salz wirkt giftig. — Sp. Gew. bei 17.5° nahezu = 4.

Das Jodat beginnt erst weit über 200° Sauerstoff auszugeben und in höherer Temperatur in Jodkalium überzugehen; es schmilzt bei 560°. Hierbei entsteht kein Perjodat. Wie bei dem Kaliumchlorat wird auch bei dem Jodat die Entwickelung des Sauerstoffes durch Braunstein, Graphit und andere Substanzen schon in gelinder Wärme herbeigeführt. — Die Zersetzungstemperatur des Chlorates, Bromates und Jodates scheint in gleichem Verhältnisse höher zu liegen, wie der Sauerstoffgehalt (39, 28, 22 pC) dieser 3 Salze abnimmt. Damit steht die Thatsache im Einklange, dass auch die Jodsäure weit beständiger ist als die Bromsäure und die Chlorsäure. Versetzt man die Auflösung des Kaliumjodates mit mässig starker Salzsäure oder beliebig concentrirter Schwefelsäure, so wird Jodsäure frei, vereinigt sich aber mit dem übrigen Jodat zu krystallisirbaren Verbindungen $JO^3H + JO^3K$, $(JO^3H)^2 + JO^3K$ oder auch $JO^3H + JO^3K + KCl$.

Bei aller Ähnlichkeit mit den Säuren des Chlors und Broms unterscheidet sich die Jodsäure sehr durch ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber concentrirter Schwefelsäure; aus Kaliumjodat wird durch letztere selbst in der Wärme kein Jod frei gemacht. Ebensowenig wird dieses durch Salzsäure herbeigeführt; statt des Jods entwickelt sich Chlor (wie übrigens auch bei Behandlung von Kaliumbromat mit Salzsäure). Die geringste Spur von Jodid neben Jodat veranlasst jedoch (§ 92, S. 343) unter dem Einflusse selbst sehr verdünnter Säuren die Abscheidung von Jod.

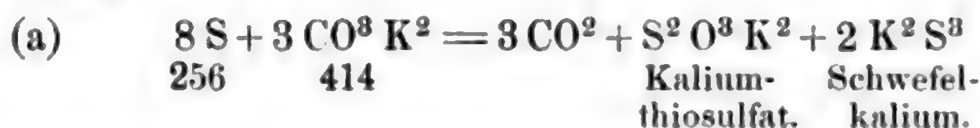
Hingegen wird Jod frei, wenn man Schwefeldioxyd oder salpetrige Säure auf das Kaliumjodat einwirken lässt. Durch die kleinste Menge Schwefelwasserstoff wird ebenfalls Jod abgeschieden, aber sehr bald, nach weiterem Zusatze von Schwefelwasserstoff, in Jodwasserstoff verwandelt, indem sich die Flüssigkeit durch Schwefel trübt (S. 18). Ein Teil des letztern geht aber auch in Schwefelsäure über.

Schüttelt man Jodat mit sehr verdünnter Schwefelsäure, so bleibt die Auflösung farblos, sofern kein Jodid beigemischt ist. Sobald man aber durch metallisches Zink oder Magnesium Wasserstoffentwickelung veranlasst, so wird Jod sichtbar. Die schärfste Reaction auf Jodat beruht auf der Abscheidung des Jods durch Zugabe von Jodid und verdünnter Säure.

§ 95. Schwefelkalium. Kaliumsulfid. — Kalium sulfuratum.

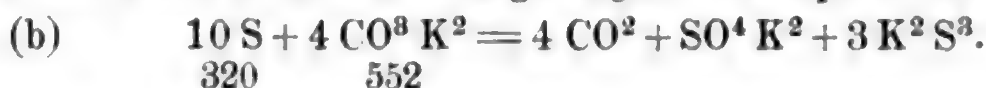
Vorkommen. In alkalischem Mineralwasser; doch dürfte Schwefelkalium im ganzen seltener darin vorkommen, als Schwefelnatrium oder Schwefelcalcium.

Bildung. Durch Einwirkung von Schwefel auf Kaliumcarbonat entsteht schon beim Schmelzpuncte des erstern Schwefelkalium, bei angemessenen Verhältnissen hauptsächlich folgendermassen:



(a) $\underset{256}{8\,S} + \underset{414}{3\,CO^3K^2} = 3\,CO^2 + \underset{\text{Kalium-thiosulfat.}}{S^2O^3K^2} + \underset{\text{Schwefel-kalium.}}{2\,K^2S^3}$

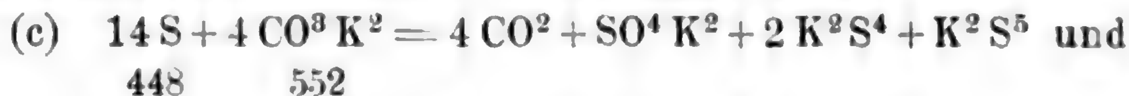
oder bei mehr Carbonat und gesteigerter Temperatur:



(b) $\underset{320}{10\,S} + \underset{552}{4\,CO^3K^2} = 4\,CO^2 + SO^4K^2 + 3\,K^2S^3.$

Bei Anwendung von noch mehr Carbonat entsteht Sulfit, SO^3K^2, und bei Überschuss an ersterem und vollständiger Schmelzung der Masse erhält man nur Sulfit und Sulfat.

Vermehrt man umgekehrt den Schwefel bedeutend, so bilden sich schwefelreichere Verbindungen, z. B.:



(c) $\underset{448}{14\,S} + \underset{552}{4\,CO^3K^2} = 4\,CO^2 + SO^4K^2 + 2\,K^2S^4 + K^2S^5$ und

(d) $16\,S + 4\,CO^3K^2 = 4\,CO^2 + SO^4K^2 + 3\,K^2S^5.$

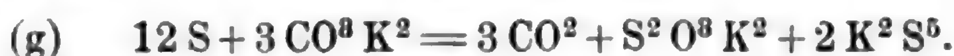
Beträgt der Schwefel noch mehr als in d, so verdampft der Überschuss und in Temperaturen von ungefähr 800° bleibt hauptsächlich Vierfachschwefelkalium, Tetrasulfid:

(e) $13\,S + 4\,CO^3K^2 = 4\,CO^2 + SO^4K^2 + 3\,K^2S^4.$

Die höhern Sulfide gehen auch aus der Zersetzung des bei niedriger Temperatur, nach (a) gebildeten Thiosulfates hervor:

(f) $$4\,S^2O^3K^2 = 3\,SO^4K^2 + K^2S^5$$

Das Pentasulfid entsteht gleichfalls, neben Thiosulfat, wenn man Schwefel kürzere Zeit mit Ätzlauge erwärmt oder anhaltend mit Kaliumcarbonat kocht:



(g) $$12\,S + 3\,CO^3K^2 = 3\,CO^2 + S^2O^3K^2 + 2\,K^2S^5.$$

Diese Kaliumsulfide sind amorph oder immerhin nur undeutlich krystallinisch, doch bildet die Verbindung K^2S^4 krystallisirte Hydrate. Noch andere Sulfide sind in verschiedener Weise zu erhalten, z. B. K^2S als rote Krystallmasse durch Glühen von Kaliumsulfat in Wasserstoff, KSH bei dunkler Rotglut aus Carbonat und Schwefelwasserstoff.

Sättigt man Kalilauge mit Schwefelwasserstoff, so erhält man Krystalle $(KSH)^2OH^2$ und aus ihrer unter Luftabschluss mit gleichviel Ätzkali versetzten Lösung die Verbindung $K^2S + 5\,OH^2$.

Darstellung. Zu pharmaceutischen Zwecken ist nicht eine bestimmte Schwefelverbindung des Kaliums in völliger Reinheit erforderlich, sondern ein im wesentlichen den Gleichungen (a) und (b) entsprechendes Product, welches auch wohl noch Carbonat enthalten darf. Da nach (b) nur 1 Atom Schwefel in das hier unnütze Sulfat übergeht, so ist es vorteilhafter, die Darstellung annähernd jener Gleichung anzupassen. Dieses wird durch einen Überschuss des Carbonates auch insofern begünstigt, als die Schwefelung des Kaliums alsdann bei niedrigerer Temperatur erfolgt. Geht man darauf aus, die Bildung von Sulfat möglichst einzuschränken, so erscheinen die Gleichungen (c) und (d) allerdings noch günstiger; sie führen aber durch Verdampfung des Schwefels und Bildung von Schwefeldioxyd unverhältnismässigen Verlust herbei. Ausserdem stellt sich z. B. das Pentasulfid als Quelle von Schwefelwasserstoff, der folgenden Gleichung (i) zufolge, nicht vorteilhafter heraus als das Sulfid K^2S^3; ferner sind die höhern Schwefe-

lungsstufen weniger ätzend. Es ist also kein Grund vorhanden, auf die Bildung dieser letzteren auszugehen.

Das Gemenge von Schwefel und Kaliumcarbonat wird übrigens im Verlaufe der Arbeit in seinen verschiedenen Puncten bald diesen, bald jenen der durch obige Gleichungen ausgedrückten Vorgänge darstellen.

In Wirklichkeit pflegt man 2 Teile Kaliumcarbonat auf 1 Teil Schwefel zu nehmen und bei kleineren Mengen fein gepulvert und genau gemischt in einem Porzellantiegel zusammenzuschmelzen. Wählt man dazu frisch geglühtes, reines Carbonat, so könnte eine den Gleichungen (a) und (b) entsprechende Verminderung desselben wohl eintreten, z. B. 10 Schwefel und 18 Carbonat; von bestimmten Vorschriften der Pharmacopöen darf jedoch nicht abgewichen werden, da es sich immerhin um ein Gemenge und nicht um eine bestimmte Verbindung handelt. Für das zum innerlichen Gebrauche bestimmte Schwefelkalium muss gereinigter, arsenfreier Schwefel verarbeitet werden.

Zur äusserlicher Anwendung genügt eine aus Pottasche und Schwefelblumen bereitete Schwefelleber; mit Rücksicht auf Wassergehalt und Reinheit der Pottasche ist es alsdann geboten, 2 Teile derselben auf 1 Teil Schwefel zu nehmen, Besonders wenn man zerkleinerten Stangenschwefel verarbeitet, erleichtert man sich die Ausführung, indem man ferner ungefähr 1 Teil Wasser zusetzt und das Gemenge in einem gusseisernen Gefässe erwärmt. Da gesättigte Pottaschenlösung erst bei 135° zum Sieden gelangt, so schmilzt der Schwefel, lässt sich mit dem Alkali innig mischen und vermag nun rascher zu wirken. Allerdings tritt hierbei auch Schwefelwasserstoff auf, was immer der Fall ist, wenn man nicht die Pottasche zuvor entwässert: $K^2S^5 + 2KSH = 2K^2S^3 + SH^2$.

Nach Verdampfung des Wassers erhitzt man weiter, bis die Schwefelleber eben in ruhigen Fluss gelangt, sticht die erkaltende Masse im richtigen Augenblicke vom Gefässe los, zerkleinert sie nach völliger Erhärtung möglichst rasch und hebt sie sogleich gut verschlossen auf.

Eigenschaften. Die Farben der Kaliumsulfide schwanken zwischen rotbraun und grünlich gelb; das gewöhnliche Aussehen der officinellen Präparate wird durch die Benennung Schwefelleber nicht übel bezeichnet, namentlich in geschmolzenem Zustande. Durch Aufnahme von Wasser, Sauerstoff und Kohlensäure aus der Luft beginnt sehr bald eine Zersetzung unter Ausgabe von Schwefelwasserstoff und Bildung von Thiosulfat:

$$K^2S^3 + CO^2 + OH^2 = CO^3K^2 + 2\,S + SH^2 \text{ und}$$

$$K^2S^3 + 3\,O = S + S^2O^3K^2.$$

Dabei wird das Präparat auch wegen des frei gewordenen Schwefels blasser. Wenn die Schwefelleber zerfliesst und, namentlich bei Carbonatgehalt, reichlichen Sauerstoff aufnimmt, so entsteht auch Sulfat:

$$S^2O^3K^2 + CO^3K^2 + 4\,O = CO^2 + 2\,SO^4K^2.$$

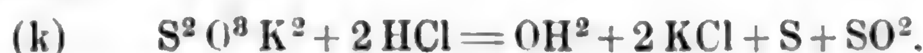
In der Wärme gehen diese Zersetzungen sehr viel rascher vor sich; beim Glühen der trockenen Schwefelleber im luftfreien Raume bleibt, von Sauerstoffverbindungen abgesehen, wesentlich K^2S^3, welche Verbindung einer Glühhitze von ungefähr 900^0 widersteht. In trockener Luft geglüht, gibt die Schwefelleber Sulfat.

Säuren entbinden aus dem Schwefelkalium Schwefelwasserstoff und zwar jeweilen, unter Abscheidung von Schwefel immer nur 1 Mol.:

$$\text{(h)} \qquad K^2S^3 + 2\,HCl = 2\,KCl + 2\,S + SH^2.$$

$$\text{(i)} \qquad K^2S^5 + SO^4H^2 = SO^4K^2 + 4\,S + SH^2.$$

Das Thiosulfat wird durch Säuren in nachstehender Art zersetzt:



$$\text{(k)} \qquad S^2O^3K^2 + 2\,HCl = OH^2 + 2\,KCl + S + SO^2.$$

Von der Gegenwart des *Thiosulfates* überzeugt man sich, indem man die gepulverte Schwefelleber in der Kälte durch wiederholtes Ausziehen mit wenig Weingeist (0.830 sp. Gew.) möglichst von Schwefelkalium befreit und den Rückstand den § 71 beschriebenen Reactionen unterwirft, welche für Thiosulfate bezeichnend sind. Digerirt man denselben mit einer sehr verdünnten wässerigen Auflösung von Zinkacetat, so wird die

letzte Spur von Schwefelkalium als Schwefelzink beseitigt und das Filtrat enthält Zinkthiosulfat, welches durch Schütteln mit Äther als ölige Schicht abgeschieden werden kann.

Siedender Weingeist nimmt aus der mit kaltem Weingeist erschöpften Schwefelleber erhebliche Mengen von Schwefel und Kaliumthiosulfat auf; in der Kälte krystallisiren beide heraus und können durch Wasser getrennt werden.

Reibt man die Schwefelleber mit möglichst fein gepulvertem Bleioxyd und kaltem Wasser zusammen, so wird Schwefel vom Schwefelkalium an das Blei abgegeben, aber das *Thiosulfat* ebensowenig zersetzt, als das *Sulfat.* Man kann daher diese beiden im Filtrat auffinden.

Die weingeistige und wässerige Lösung des Schwefelkaliums gibt mit Sublimatlösung leichte, rein gelbe, mit Bleizucker und Bleiessig rotgelbe, mit Kupfervitriol und Wismutsalzen braune Flocken, entweder Hydrate oder höhere Schwefelungsstufen, welche allmählich dichter werden und in die schwarzen Sulfide der genannten Metalle übergehen.

Prüfung. Die Schwefelleber darf nicht feucht sein und muss, von einem geringen Rückstande abgesehen, mit dem doppelten Gewichte Wasser eine gelbe, stark alkalische, bittere Flüssigkeit liefern. In Weingeist lösen sich die hier in Frage kommenden Sauerstoffsalze und Chloride des Kaliums und Natriums nicht oder nur sehr spärlich auf, wohl aber die Sulfide, welche mit warmem Weingeist grünliche, beim Erkalten gelbe, ebenfalls alkalische Flüssigkeiten liefern. Die Vergleichung des in Weingeist unlöslichen Rückstandes kann daher bei der Prüfung verschiedener Schwefellebersorten als Anhaltspunct dienen, obwohl die weingeistigen Filtrate auch Schwefel und Thiosulfat enthalten. Der Auflösung von 2 Teilen eines guten Präparates in 5 Wasser lassen sich z. B. 3 Teile Weingeist von 0.880 sp. Gew. ohne Trübung zumischen, weiterer Weingeistzusatz veranlasst eine Trennung der Flüssigkeit in eine untere, hauptsächlich Schwefelkaliumhydrate und Thiosulfat in Alcohol enthaltende und eine daran sehr arme, aufschwimmende, wässerige Schicht. Bei ansehnlichem Gehalte

an Sauerstoffsalzen erfolgt diese Scheidung unter Trübung, indem Carbonat und Sulfat nebst Schwefel und Thiosulfat gefällt werden. Um das Gewicht derselben zu bestimmen, ist es besser, das trockene, gepulverte Präparat sogleich mit Weingeist auszukochen. Aus dem Filtrate fällt in Schwefelkohlenstoff nicht löslicher, fast weisser Schwefel meist reichlich heraus und krystallisirt allmählich monoklin. Auch auf Zusatz von Wasser trübt sich die Flüssigkeit sehr stark und lässt dann amorphen Schwefel fallen.

Ein genaueres Mass für die Beurteilung der Schwefelleber gibt die Bestimmung des Schwefelwasserstoffes, welchen sie zu liefern vermag, worauf es bei den meisten Verwendungen derselben ankommt. Die Menge des Schwefelwasserstoffes wird mitbedingt durch den Gehalt an Thiosulfat, indem bei gleichzeitiger Entwickelung von SO^2 nach Gleichung (k) ein Teil des nach (h) und (i) auftretenden Schwefelwasserstoffes zersetzt wird: $2\,SH^2 + SO^2 = 2\,OH^2 + 3\,S$.

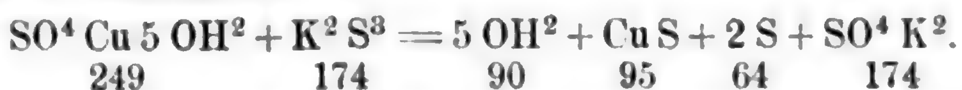
In welchem Umfange dieses bei einem gegebenen Präparate der Fall sein wird, kommt insofern in Betracht, als ja nur der schliesslich in der Praxis auftretende Schwefelwasserstoff von Bedeutung ist. Die Bestimmung desselben lässt sich in verschiedener Weise ausführen. Man ermittelt z. B. die Menge Silbernitrat, welche zur Ausfällung des Schwefelwasserstoffes aus einer sorgfältig gewählten Durchschnittsprobe erforderlich ist; das aus 1 g Schwefelleber durch verdünnte Schwefelsäure auszutreibende Gas wird in eine Silberlösung von mehr als hinreichendem Gehalte geleitet. In der vom Schwefelsilber abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man das Silber durch Titriren oder Wägung, erfährt durch Subtraction desselben von der zur Analyse genommenen Menge das in Ag^2S übergegangene Silber und berechnet daraus den Schwefelwasserstoff.

Wenn man Zinksulfat mit Ammoniak im Überschuss versetzt, so erhält man eine klare Lösung, welche aus Schwefelkalium den Schwefel als Schwefelzink fällt. Wird hierzu eine

Zinkauflösung von bestimmtem Gehalte genommen, so lässt sich aus der zur Ausfällung erforderlichen Menge der erstern die Menge des in der Schwefelleber zersetzten Sulfids ableiten. Um den Zeitpunct zu erkennen, in welchem alles Schwefelkalium zerlegt ist, benutzt man eine durch Mischung von überschüssiger Natronlauge und Bleizucker erhaltene alkalische Bleilösung. Lässt man auf Löschpapier einen Tropfen derselben mit einem Tropfen der Flüssigkeit zusammentreten, welche man untersucht, so entsteht an der Berührungsstelle ein schwarzer Streifen, so lange noch Schwefelkalium vorhanden ist.

In ähnlicher Weise wird auch wohl Kupfervitriol benutzt, indem sich erfahrungsmässig gezeigt hat, dass gute Schwefelleber, mit gleichviel desselben zusammengerieben, ein farbloses Filtrat liefert. Trägt man den unvermeidlichen Veränderungen Rechnung, welche die Schwefelleber selbst bei sorgfältiger und nicht allzulange dauernder Aufbewahrung erleidet, so kann sie als genügend betrachtet werden, wenn 10 Teile derselben mit 9 Teilen Kupfervitriol und 100 Wasser ein farbloses Filtrat liefern, sofern es sich um das reine Präparat handelt; 10 Teile gewöhnlicher Schwefelleber hingegen entfärben durchschnittlich 8 Teile Vitriol. Dieser Probe muss der Nachweis vorausgehen, dass die Schwefelleber nicht ungebührliche Mengen Carbonat enthält. Auch Ätzkali und Kaliumthiosulfat würden bei der Kupferprobe zu Täuschungen führen; letzteres würde Kupferoxydulsalz (Cuprosalz) ausfällen.

Kupfervitriol und Schwefelkalium zersetzen sich nach folgenden Verhältnissen:



$$\underset{249}{SO^4\,Cu\,5\,OH^2} + \underset{174}{K^2\,S^3} = \underset{90}{5\,OH^2} + \underset{95}{Cu\,S} + \underset{64}{2\,S} + \underset{174}{SO^4\,K^2}.$$

Wenn also 249 Teile Kupfervitriol ebensoviel Schwefelleber erfordern, so muss sie neben 174 Teilen K^2S^3 noch 75 Teile anderer Verbindungen enthalten, welche nicht auf den Vitriol wirken, wie z. B. Kaliumsulfat. Derartige Beimengungen vermindern also die Menge des Kupfersulfates, welche durch ein gegebenes Gewicht Schwefelleber zersetzt wird. Ebenso

das Thiosulfat und das Pentasulfid, wie folgende Gleichung lehrt: $SO^4 Cu\, 5\, OH^2 + K^2 S^5 = 5\, OH^2 + Cu S + 4\, S + SO^4 K^2$.
249 238 90 95 128 174

Ätzkali und Kaliumcarbonat wirken im entgegengesetzten Sinne. Die Kupfervitriolprobe kann daher nicht sichere Schlüsse in betreff der eigentlichen Zusammensetzung der Schwefelleber, sondern nur eine vorläufige Orientirung gewähren.

Den Gehalt an *kohlensaurem Kalium* ermittelt man, indem man den in Alcohol unlöslichen Anteil der Schwefelleber mit kohlensäurefreier Kalkmilch kocht und dem Absatze durch Waschen mit Wasser das Calciumthiosulfat entzieht. Der Rückstand wird getrocknet, gewogen und zur Bestimmung der Kohlensäure verwendet, woraus sich das Kaliumcarbonat berechnen lässt. Auch kann man sich darauf stützen, dass das Kaliumthiosulfat (und Sulfit), mit Weinstein und Wasser zusammengebracht, in der Kälte oder bei 50^0 nicht SO^2 ausgibt; aus dem Kaliumcarbonat hingegen wird CO^2 in Freiheit gesetzt und kann gemessen oder gewogen werden. *Schwefelsaures Kalium*, welches man bei der oben S. 358 erwähnten Behandlung der Schwefelleber nebst thioschwefelsaurem Kalium im Filtrat erhält, bestimmt man nach der Beseitigung dieses letztern Salzes; es wird leicht in der § 71 und S. 357 ersichtlichen Weise durch Salzsäure in SO^2 und Schwefel zerlegt, worauf die Schwefelsäure an Baryum gebunden werden kann.

Auf *Arsen* muss besonders mit Rücksicht auf den allerdings sehr seltenen Fall innerlicher Anwendung der Schwefelleber geprüft werden. Man zersetzt diese mit verdünnter, chlorfreier Salpetersäure, trocknet ein, glüht gelinde, verjagt die Salpetersäure durch concentrirte Schwefelsäure und erwärmt, um letztere verdampfen zu lassen. Nach dem Erkalten befeuchtet man den Rückstand mit Ammoniak, trocknet ihn im Wasserbade völlig aus und kann ihn nun in jeder Weise auf Arsen untersuchen.

Die Vereinigung des Schwefels mit *Natrium* erfolgt schwieriger und erst bei höherer Temperatur; Natriumcarbonat und Schwefel verlangen mindestens eine Hitze von 270^0 und das

Product ist nicht schmelzbar. Man stellt gelegentlich Schwefelnatrium dar aus Rückständen der Sodafabrication nach LEBLANC (S. 295 und 298), indem man unter Druck, mit Wasserdampf, der Hauptsache nach folgende Reaction herbeiführt: $2\,CaS + SO^4Na^2 + CO^3Na^2 = SO^4Ca + CO^3Ca + 2\,Na^2S$. Die klar abgezogene Lösung lässt bei der Concentration beigemischte Salze des Calciums und Natriums fallen und gibt weiterhin Krystalle $Na^2S + 9\,OH^2$, welche an der Luft feucht werden und zwar nicht eben begierig Sauerstoff aufnehmen, wohl aber Kohlensäure.

Angesichts der schwierigeren Darstellung des Schwefelnatriums erscheint daher die althergebrachte Bevorzugung des Schwefelkaliums von seiten der Pharmacopöen nicht ungerechtfertigt.

In der Schwefelleber ist zwar nicht die absolute Abwesenheit von Natrium zu verlangen, wohl aber doch zu ermitteln, ob nicht grössere Mengen von *Schwefelnatrium* beigemengt sind. Darüber erhält man Aufschluss, wenn man die Ware mit Weinsäure zersetzt, den Schwefelwasserstoff wegkocht und mit dem Filtrat verfährt, wie S. 382 angegeben. Einige wenige Procente Schwefelnatrium können die Brauchbarkeit des Schwefelkaliums nicht beeinträchtigen. Dieses würde auch wohl von *Schwefelbaryum* und *Schwefelcalcium* gelten, welche aber doch in den officinellen Präparaten unstatthaft sind.

Geschichte. PLINIUS war schon mit der Schwefelleber bekannt; GEBER löste Schwefel in Ätzlauge auf, um Schwefelmilch darzustellen und ALBERT DER GROSSE schmolz Schwefel und Pottasche zusammen. Um dieselbe Zeit benutzte die Volksmedicin in Wales ein Gemenge von Schwefel und Kreidepulver mit Salbeiabkochung gegen Krätze. Die Bezeichnung Schwefelleber rührt von BASILIUS VALENTINUS her; im XVIII. Jahrhundert wurde auch der Ausdruck Schwefelseife gebraucht. GAY-LUSSAC (1817) und BERZELIUS (1821) zeigten, dass der Schwefel mit den Metallen auch sauerstofffreie Verbindungen eingeht.

§ 96. Kaliumsulfat. — Kalium sulfuricum.

Vorkommen. Kaliumsulfat trifft man in der Natur als vulcanisches Product, ferner aufgelöst in Mineralwasser und Meereswasser, daher auch in den Salzlagerstätten. In der Pflanzenwelt findet sich Kaliumsulfat häufig; es ist ein gewöhnlicher Bestandteil der Asche.

Darstellung. I. Durch Zersetzung des z. B. in Leopoldshall und Stassfurt vorkommenden Chlorkaliums (*Silvins*) vermittelst Schwefelsäure: $2\,KCl + SO^4H^2 = 2\,HCl + SO^4K^2$.

Die Zerlegung wird in gusseisernen Schalen und Flammenöfen, Sulfatöfen, in derselben Art ausgeführt, wie die Umwandlung des Kochsalzes in Sulfat zum Zwecke der Sodafabrication nach Leblanc (§ 78, S. 259).

II. Wenn man 447 Teile (= 6 Mol.) Chlorkalium und 492 Teile (= 2 Mol.) Magnesiumsulfat viermal mit je 300 Teilen Wasser behandelt und die Flüssigkeit jedesmal abtropfen lässt, so bleibt ziemlich reines Kaliumsulfat zurück. Diese Zersetzung lässt sich auch durchführen, indem man den z. B. in Stassfurt und Kaluscz in Galizien reichlich vorkommenden *Kainit* (§ 110) $SO^4Mg + SO^4K^2 + MgCl^2 + 6\,OH^2$, in Arbeit nimmt.

Zusammensetzung.

S	32	oder		
4 O	64	SO^3	80	46
2 K	78	K^2O	94	54
SO^4K^2	174		174	100

Eigenschaften. Kaliumsulfat krystallisirt in harten, meist nicht sehr ansehnlichen sechsseitigen Pyramiden des rhombischen Systems; sp. Gew. bei 16° = 2.645. Beim Erhitzen zerspringt das Salz unter Knistern, schmilzt in der Weissglühhitze, nicht über der einfachen Gaslampe, und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Es zeigt alsdann alkalische Reaction; Platintiegel werden durch das Salz unter Bildung von Platinoxydkali schon vor der Schmelztemperatur angegriffen. Aus offener Schale kann das Kaliumsulfat in geringer Menge verflüchtigt werden; es erfordert zur Verdampfung z. B. am Platin-

draht eine weit höhere Temperatur als das Carbonat und die Haloïdsalze des Kaliums.

In Wasser löst sich das Sulfat unter sehr geringer Kälteerzeugung; es bedarf davon 12 Teile bei 0°, 9.4 bei 17°, 4 bei 95°. Die Auflösung ist neutral und schmeckt salzig, schwach bitterlich.

In Alcohol ist das Salz nicht löslich, in Weingeist nur im Verhältnisse des Wassergehaltes; auch von Glycerin wird es nicht reichlich aufgenommen.

Durch Auflösung des neutralen Kaliumsulfates in heisser Schwefelsäure in den geeigneten Verhältnissen lassen sich die folgenden krystallisirbaren Sulfate erhalten: SO^4HK, $(SO^4)^2HK^3$, $(SO^4)^2H^3K$ und $(SO^4)^3H^2K^4$. Das erste, das Monokaliumsulfat oder primäre Sulfat, auch saures Sulfat genannt, löst sich bei 20° in 2 Teilen Wasser zu einer sehr sauren Flüssigkeit, zerfällt jedoch mit viel Wasser in das neutrale Salz und freie Säure.

Bei 200° schmilzt das primäre Sulfat unverändert; bei 400° verliert es Wasser und liefert beim Erkalten Pyrosulfat, das sich aus wenig warmem Wasser in kleinen Krystallen erhalten lässt, welche in mehr Wasser wieder zu primärem Salze werden: $2\,SO^4HK = OH^2 + S^2O^7K^2$.
Kaliumpyrosulfat.

Letzteres Salz leitet sich von der bei Gelegenheit der rauchenden Schwefelsäure (§ 40, S. 139) erwähnten Pyroschwefelsäure ab; in der Glühhitze gibt es Schwefelsäureanhydrid aus: $S^2O^7K^2 = SO^4K^2 + SO^3$.

Prüfung. Das neutrale Kaliumsulfat ist viel weniger löslich als die meisten andern Alkalisalze und krystallisirt so gut, dass es leicht rein und neutral zu erhalten ist. Seine Auflösung muss sich frei von Schwermetallen, Chlor und Salpetersäure erweisen und darf durch Ammoniumcarbonat und Ammoniumphosphat nicht getrübt werden. Im bedeckten Tiegel erhitzt darf es keinen Gewichtsverlust erleiden; durch mehrmals wiederholtes Glühen mit seinem achtfachen Gewichte Salmiak wird das Kaliumsulfat in Chlorid umgewandelt. Führt

man diese Umsetzung durch, bis das Gewicht des Chlorkaliums sich nicht mehr ändert, so bleiben statt 87 Teilen Sulfat 74.5 Teile Chlorid, also nur noch 85.6 pC zurück.

Auf Natriumsalze mag das Kaliumsulfat in derselben Art geprüft werden, wie § 101, S. 382 erwähnt ist, indem man das Sulfat zuerst durch Salmiak in Chlorid überführt; auch Abwesenheit von Ammoniumsalzen ist zu erweisen.

Geschichte. In den Schriften des seiner Lebensstellung nach nicht näher bekannten niederländischen Alchemisten Isaac Hollandus findet sich zu Ende des XIV. Jahrhunderts die Anleitung zur Gewinnung dieses Salzes aus den Rückständen von der Destillation des Scheidewassers durch Erhitzung von Salpeter und Eisenvitriol. Das Kaliumsulfat wurde später von Paracelsus zu Heilzwecken angewandt und hiess *Specificum purgans Paracelsi*. Man stellte es durch Erhitzen des Eisenvitriols mit Weinsteinsalz (Kaliumcarbonat) dar oder sättigte letzteres geradezu mit Schwefelsäure und nannte es daher auch *Tartarus vitriolatus*. Dass man es auch erhalte, wenn Schwefel auf schmelzenden Salpeter gestreut wird, zeigte Glaser 1663, und Glauber's *Nitrum vitriolatum*, durch Zerlegung des Salpeters mit Vitriolöl gewonnen, wurde ebenfalls bald als Kaliumsulfat erkannt.

Man war daher mit der Zusammensetzung dieses Salzes verhältnismässig früh bekannt, nämlich schon zu Anfang des XVII. Jahrhunderts, wo die Bezeichnung Salz auf sehr verschiedenartige, heute durchaus nicht mehr als Salze geltende Substanzen Anwendung fand. Indem man im Kaliumsulfat die Natur der Basis und der Säure richtig erkannt hatte, brachte man dieses, nach damaliger Anschauung aus der Vereinigung zweier „Salze“ hervorgehende Salz, als *Arcanum duplicatum*, *Panacea duplicata*, *Sal duplicatum*, in Gegensatz zu andern, damals noch nicht zerlegten, also „einfachen“ Salzen.

Rouelle fand 1754 das Monokaliumsulfat auf und unterschied schon ganz richtig saure, neutrale und basische Salze.

§ 97. Salpeter. — Kalium nitricum.

Bildung. Wenn stickstoffhaltige organische Substanzen bei Gegenwart von Kaliumverbindungen, besonders Carbonat und Silicat, oder auch anderer basischer Körper unter entsprechendem Zutritte von Wasser und Luft verwesen, so entsteht Salpeter. In den meisten Fällen scheint auch Ammoniak aufzutreten, welches durch Ozon in Nitrit und Nitrat übergeführt wird, vielleicht in folgender Art:

$$2\,NH^3 + 4\,O^3 = OH^2 + 8\,O + \underbrace{NO^3\,NH^4}_{\text{Ammoniumnitrat}}.$$

Ammoniumnitrat setzt sich mit Kaliumsalzen leicht um und liefert Kaliumnitrat.

Unter übrigens gleichen Umständen geht dieser Process in heissen Gegenden lebhafter vor sich und kann auch beliebig in sogenannten Salpeterplantagen eingeleitet und unterhalten werden. In der Natur finden sich die zur Salpeterbildung erforderlichen Bedingungen in der obern Bodenkruste, so dass das Nitrat durch Wasser leicht capillarisch an die Oberfläche geführt wird und dort um so mehr auswittert, je lebhafter die Verdunstung vor sich geht. Aus derartigen Gründen gehören die reichhaltigsten Salpeterlager warmen und regenarmen Gegenden an, wie z. B. Spanien, Ungarn, Ägypten, Ceylon, Ecuador, Bolivia (östlich von Cochabamba). Aus Bengalen kommen grosse Mengen Salpeter aus der Landschaft Tirhut, nördlich von Patna.

In den Säften zahlreicher Pflanzen ist Kaliumnitrat enthalten, z. B. in Amarantaceen, in Borrago, in Tabak, Datura Stramonium, Rheum u. s. w.

Darstellung. Die grössten Mengen Kaliumsalpeter werden durch Umsetzung des Chlorkaliums mit Natriumnitrat gewonnen. Chlorkalium liefern die Salzwerke von Stassfurt und von Kaluscz (südöstlich von Lemberg in Galizien) in genügender Menge und Reinheit, d. h. von mindestens 80 pC. Das Natriumnitrat nimmt man in Form roher Ware von 95 pC. Die beiden Salze werden im Verhältnisse der Moleculargewichte des darin enthaltenen Chlorkaliums (= 74.5) und Na-

triumnitrates (= 85) mit Wasser gekocht, so dass sich Chlornatrium ausscheidet und Kaliumnitrat beim Erkalten und Umrühren der abgegossenen Salzlauge in kleinen Krystallen anschiesst. Diese werden durch Waschen von Chlornatrium befreit und ebenso wird der Salpeter dem bei der Umsetzung sogleich „ausgesoggten“ Kochsalze entzogen. Die bei diesen Arbeiten zurückbleibenden salpeterhaltigen Flüssigkeiten gelangen im Verlaufe der Fabrication immer wieder zu entsprechender Verwertung.

Sehr bedeutende Mengen Kaliumsalpeter liefert Ostindien, wo sich in manchen Gegenden die Bedingungen zur Salpeterbildung in hohem Grade verwirklicht finden, namentlich da, wo die Dichtigkeit der Bevölkerung und die Zahl der Haustiere am höchsten steigt. Die Excremente derselben geben die Hauptquelle des Ammoniaks ab, welches sich zu Nitrat oxydirt und die Salpetersäure an andere im Boden vorhandene Basen, nämlich die Oxyde des Calciums, Magnesiums, Kaliums überträgt. Die salpeterhaltige Erde wird ausgelaugt und bei genügendem Gehalte an Kaliumnitrat dieses durch Verdunstung der Lauge an der Luft zum Teil sofort in roher Form gewonnen. Die übrigen Nitrate werden durch Zusatz von Pottasche oder auch Kaliumsulfat in Kaliumnitrat übergeführt, die Auflösung durch Einkochen concentrirt, wobei Chlorkalium und Chlornatrium sich abscheiden. Chlorkalium bedarf bei 100° über $1^3/_4$ seines Gewichts Wasser zur Auflösung, Chlornatrium mehr als das $2^1/_2$fache, während 10 Teile Kaliumnitrat sich schon in 4 Teilen Wasser von 100° auflösen. Umgekehrt kann man aus abgekühlten Laugen den Salpeter auskrystallisiren lassen und die Chloride in Lösung behalten; bei 0° z. B. erfordert 1 Teil Salz folgende Wassermengen zur Auflösung: Kaliumsalpeter $7^1/_2$, Chlorkalium $3^1/_2$, Chlornatrium $2^4/_5$.

Den in der einen oder andern Weise krystallisirten Salpeter kann man durch Waschen mit kaltem Wasser, sogenanntes Decken, noch mehr von Chloriden befreien und durch wiederholtes Umkrystallisiren vollends reinigen. Die letzten Spuren von Chlor können durch die bei Natriumnitrat (§ 72,

S. 266) angegebene Behandlung mit Salpetersäure entfernt werden. Organische Verunreinigungen sind durch Zusatz von Leim oder Eiweiss während des Einkochens der Salzlösung zu beseitigen.

In einzelnen Gegenden Europas und nur in geringem Umfange werden heute noch Viehställe, z. B. auf den Alpen, oder die „Kehrplätze" bei Debreczin in Ungarn zur Gewinnung von Salpeter benutzt, indem man die dazu erforderlichen Bedingungen erfüllt oder doch vervollständigt. Die Umwandlung des Natriumnitrates ist heutzutage lohnender.

Zusammensetzung. N	14	oder			
3 O	48		N^2O^5	108	53.5
K	39		K^2O	94	46.5
NO^3K	101		$2NO^3K$	202	100.0

Eigenschaften. Der Salpeter tritt in grossen, sechsseitigen Säulen des rhombischen Systems auf, deren specifisches Gewicht nahezu = 2; er ist jedoch dimorph und kann auch, wenigstens bei kleineren Mengen, in Rhomboëdern des hexagonalen Systems erhalten werden, z. B. durch Vermischung einer gesättigten wässerigen Auflösung mit Weingeist oder langsame Verdunstung einzelner Tropfen der wässerigen Lösung.

Zur Auflösung sind erforderlich 3.8 Teile Wasser bei 15°, aber schon bei 56° genügt das gleiche Gewicht und bei 114° bilden 32 Teile Salpeter mit 10 Teilen Wasser eine klare Lösung. 16 Teile Salpeter geben mit 100 Wasser von 23° eine Lösung von 12°, welche bei ungefähr — 3° schon gefriert, daher Salpeter zu Kältemischungen weniger dienlich ist.

Die Auflösungen schmecken scharf, bitterlich und kühlend; Lackmuspapier wird von ihnen nicht verändert. — In Weingeist ist der Salpeter sehr wenig löslich.

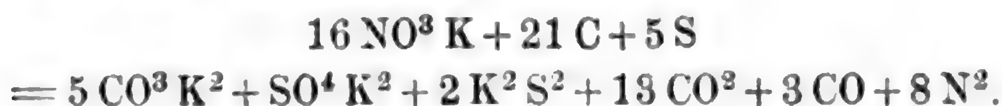
Im Glasrohre über der einfachen Weingeistlampe schmilzt derselbe bei 353° ohne Zersetzung und erstarrt beim Erkalten zu einer deutlich strahligen, wenig durchsichtigen, nicht oder kaum alkalischen Masse. Wenn fremde Salze in einiger Menge beigemischt sind, so sieht die Schmelze wesentlich verschieden aus, worauf sich eine oberflächliche Prüfung des Sal-

peters gründen lässt. In offener Schale, bei nur etwas höherer Temperatur geschmolzen, zeigt sich der Salpeter alkalisch; er verliert in der Glühhitze Sauerstoff und Stickstoff, indem er in Nitrit NO^2K, Kaliumoxyd K^2O und Hyperoxyd KO^2 übergeht, doch bleibt auch bei ziemlich anhaltendem Glühen immer noch Nitrat übrig. Der schmelzende Salpeter greift mit Ausnahme des Goldes und des Silbers das Material aller Gefässe stark an. Mit dem sechsfachen Gewichte Infusorienerde (Kieselgur), mit fein zerteiltem Kupfer oder Eisen geglüht, erleidet der Salpeter einen seinem Gehalte an N^2O^5 entsprechenden Verlust.

Beim Glühen mit Salmiak geht der Salpeter in Chlorkalium über, durch wiederholtes Abdampfen mit Oxalsäurelösung in Oxalat. Gemenge von Salpeter mit organischen und anorganischen, leicht oxydirbaren Körpern verpuffen in der Glühhitze, wie z. B. das *Schiesspulver*, welches in 100 Teilen aus 74 bis 76 Salpeter, 14 bis 16 Kohle und 10 Schwefel zu bestehen pflegt. Die eigentliche Explosion dieser Mischung verläuft wahrscheinlich folgendermassen:

$$16\,NO^3K + 13\,C + 5\,S = 3\,CO^3K^2 + 5\,SO^4K^2 + 9\,CO^2 + CO + 8\,N^2.$$

Hierauf wirken die noch übrige Kohle und Schwefel auf das Sulfat und Carbonat und bilden Sulfid:



$$16\,NO^3K + 21\,C + 5\,S$$
$$= 5\,CO^3K^2 + SO^4K^2 + 2\,K^2S^2 + 13\,CO^2 + 3\,CO + 8\,N^2.$$

Der geringe Wasserstoffgehalt der Kohle gibt Veranlassung zur Bildung von 1 bis 2 pC verschiedener Nebenproducte, z. B. NH^3, CH^4, SH^2, welche ausser Beziehung zu der Explosion stehen.

Das durch die Verpuffung von 1 g Schiesspulver erzeugte Gasgemenge, auf 0° und 760 mm Druck bezogen, nimmt den Raum von 280 cbcm ein; wird dasselbe am Entweichen verhindert, so beträgt der Druck ungefähr 600 Atmosphären.

Prüfung. Die bei 15° gesättigte Auflösung des zu pharmaceutischen Zwecken bestimmten Salpeters muss neutral sein und darf durch Baryumsalze und Silbernitrat nur schwach getrübt werden. Der Gehalt an *Salpetersäure* kann in einfach-

ster Weise durch den Gewichtsverlust bestimmt werden, den das Salz beim Schmelzen mit Kaliumdichromat erleidet, wie bei der Prüfung des Kaliumcarbonats, § 101, erwähnt. Durch Überführung des Salpeters in Oxalat, wie oben angegeben, Glühen des Oxalates und alkalimetrische Bestimmung des so entstandenen Carbonates wird der Gehalt der Ware an Kalium festgestellt. Es versteht sich, dass zuvor die Abwesenheit des Natriums erwiesen sein muss.

Um das Kaliumnitrat auf *Natriumnitrat* zu prüfen, kocht man den gepulverten Salpeter mehrmals mit Weingeist von ungefähr 0.890 sp. Gew. aus, welcher bei 17° über $^1/_{10}$ seines Gewichtes an Natriumnitrat, aber kaum $^1/_{100}$ Kaliumnitrat aufzunehmen vermag. Aus der weingeistigen Lösung fällt man das Kalium mit Weinsäure und verfährt weiter, wie S. 382 auseinandergesetzt ist.

Kaliumchlorat, welches dem Nitrat beigemengt sein kann, führt man durch Wasserstoff in Chlorid über. Man kocht zu diesem Zwecke das Salz in concentrirter Lösung mit Zinkfeile und Ätznatron, unter Zusatz einer geringen Menge Kupfersulfatlösung, solange als sich noch Ammoniak entwickelt, welches aus der Salpetersäure entsteht; im Filtrat findet man das Chlorid.

Geschichte. Nitrum hiess bei den Römern die Soda; Sal petrae oder Sal petrosum, Sal nitri bezeichnete seit dem VIII. Jahrhundert den Salpeter und vom XVI. Jahrhundert an bürgerte sich dafür der Name Nitrum ein. Doch äussert noch VINCENTIUS BELLOVACENSIS: „Sicut ergo *acetum in nitro ebullit*, sic perversa mens deterior succenditur correctione."

Die Ableitung des Namens Sal *petrae* ist nicht festgestellt. Im XIV. Jahrhundert kam Salpeter aus Italien nach dem Norden, z. B. nach Brügge, und in demselben Zeitraum begann auch die Anwendung des Schiesspulvers im Kriege. 1419 verfügte der Erzbischof von Magdeburg über das Salpeterregal in seinen Landen.

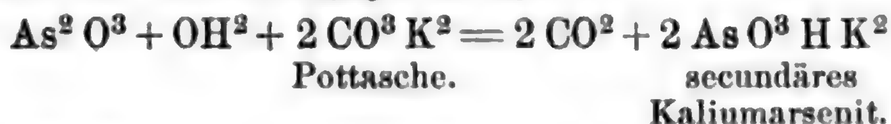
In der Pharmacie war es gebräuchlich, den Salpeter auf Kohlenfeuer (prunae, glühende Kohlen) zu schmelzen, indem

man dieses Präparat als *Lapis* vel *Sal prunellae* in Zeltchenform ausgegossen für „veredelt“ ansah. 1550 wurde in Rom Salpeter zu Kältemischungen für Wein gebraucht. Boyle erkannte 1667 das Alkali im Salpeter und stellte dergleichen direct dar. 1717 fand Louis Lémery den Salpeter im Pflanzenreiche auf.

§ 98. Arseniklösung. Kaliumarsenit. — Liquor kalii arsenosi.

Arsenoxyd oder Arsenigsäure-Anhydrid wird, wie in § 47, S. 171 erwähnt, von alkalischen Flüssigkeiten leicht aufgenommen. Eine solche Auflösung ist 1786 von Thomas Fowler in London als Mittel gegen Fieber und Kopfschmerzen („Agues, remitting fevers and periodic headachs“) eingeführt worden. Er kochte 64 Gran = 4.147 g Arsenigsäure-Anhydrid mit ebensoviel Pottasche (Salis alkalini fixi vegetabilis purificati) und einem halben Pfunde oder 6 Unzen = 186.6 g Wasser, aromatisirte die erkaltete Lösung mit einer halben Unze des nach dem englischen Gebrauche durch Sandelholz rot gefärbten Spiritus Lavandulae compositus und ergänzte schliesslich die Mischung durch Wasserzusatz auf 15½ Unzen = 482.10 g, so dass also 1 Teil Arsenigsäure-Anhydrid in 116 Teilen des Präparates enthalten war.

Nach der Zersetzungsgleichung:



$$As^2O^3 + OH^2 + 2\,CO^3K^2 = 2\,CO^2 + 2\,AsO^3HK^2$$

wären 198 Teile Arsenigsäure-Anhydrid mit 276 Teilen Kaliumcarbonat zusammenzubringen, es ist aber üblich geworden, je 1 Teil der beiden Substanzen zu nehmen und die mit Spiritus Melissae compositus aromatisirte, ungefärbte Lösung auf 100 Teile zu bringen. Die Vorschrift der Pharmacopöe ist daher genau einzuhalten und namentlich auch die Wägung des Arsenigsäure-Anhydrids in dem zur Auflösung bestimmten Gefässe selbst vorzunehmen, um die richtige Menge

desselben unzweifelhaft in das Präparat zu bringen. Von Wichtigkeit ist ferner die Reinheit des Anhydrids; ein Gehalt desselben an Schwefelarsen z. B. gibt Veranlassung zur Bildung von Arsensäure, während diese in einer reinen Auflösung von Arsenigsäure-Anhydrid in Kaliumcarbonat nicht leicht eintritt.

Dass in der Lösung Arsen vorhanden ist, lässt sich in einfachster Weise vermittelst Zinkfeile und Ätznatron in der § 17, S. 65 angegebenen Art oder durch die in § 47 angeführten Reactionen des Arsenoxyds erkennen. Mit Salzsäure oder Essigsäure übersättigt darf das Präparat nicht *Schwefelarsen* fallen lassen, wohl aber, wenn es nach dem Ansäuern in der Wärme mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird.

Um auf *Arsensäure* zu prüfen, neutralisirt man das Präparat mit Essigsäure, dampft zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und gibt Salmiak, Magnesiumsulfat und Ammoniak zu, worauf der krystallinische Niederschlag $AsO^4NH^4Mg + 6OH^2$ (§ 48, S. 178) entsteht, wenn Arsensäure vorhanden war. Befeuchtet man denselben mit einer zur Auflösung unzureichenden Menge Essigsäure, so wird durch Silbernitrat in dem klar abgegossenen Tropfen ein roter Niederschlag hervorgerufen.

Die Bestimmung des Arsengehaltes geschieht auf volumetrischem Wege, indem man das Arsenigsäure-Anhydrid vermittelst titrirter Jodlösung oxydirt, wie bei Chlorkalk angeführt ist. Diese Oxydation geschieht am besten in einer mit Mononatriumcarbonat (§ 76) versetzten Lösung; von Dinatriumcarbonat oder gar von Ätznatron würde Jod gebunden werden.

Die nach der oben erwähnten Vorschrift dargestellte Lösung des Arsenigsäure-Anhydrids ist anfangs trübe, klärt sich aber nach einigen Tagen, rascher, wenn sie mit zerschnittenem, reinem Filtrirpapier geschüttelt wird.

Die Zugabe des Spiritus Melissae zu der Arsenik-Lösung befördert das Schimmeln der letztern, was allerdings in der ursprünglichen Form Fowler's nicht eben in hohem Grade der Fall war. Selbst in der nicht aromatisirten Lösung

bilden sich bei längerer Aufbewahrung Pilze; ein solcher, aus der Gruppe der Dematieen, ist als Hygrocrocis arsenicus Brebisson oder auch „Saccharomyces niger“ beschrieben worden.

§ 99. Monokaliumcarbonat. Saures kohlensaures Kalium. — Kalium bicarbonicum.

Darstellung. Man löst möglichst reines Dikaliumcarbonat in 3 Teilen Wasser und leitet langsam einen Strom gewaschener Kohlensäure durch die Flüssigkeit, indem man dafür sorgt, dass diese des nicht sogleich aufgenommenen Kohlendioxydes eine möglichst grosse Oberfläche darbietet. Immerhin erfolgt die Verbindung unter gewöhnlichen Umständen nur langsam. Weit rascher geschieht dieses, wenn man die zu sättigende Auflösung des neutralen Carbonates langsam durch eine hohe Schicht eines porösen Körpers sickern lässt und ihr einen Strom von Kohlendioxyd entgegenführt. Geglühte und gewaschene Holzkohle, Backstein, Coke in kleinen Stücken, Asbest, Bimsstein, können zu diesem Zwecke dienen.

Die am untern Ende des Apparates vermittelst eines Hahnes von Zeit zu Zeit abgelassene Flüssigkeit prüft man nach Verdünnung mit 20 Teilen Wasser durch Zusatz eines Tropfens Sublimatlösung; gibt sie damit einen im ersten Augenblicke rein weissen Niederschlag, so ist sie gesättigt, sonst muss sie nochmals aufgegossen werden. Durch die Aufnahme der Kohlensäure erwärmt sich der Apparat, was auf den Verlauf der Sättigung nur günstig einwirkt, so lange man die Temperatur durch angemessene Zufuhr des Kohlendioxyds unter 75° hält.

Bei gelinder Erwärmung geht nicht nur die Aufnahme desselben rascher vor sich, sondern es bleibt auch das Monokaliumcarbonat gelöst und verstopft nicht durch Auskrystallisiren die Zwischenräume des porösen Füllmaterials. Zuletzt wird der Apparat mit lauem Wasser ausgelaugt, die ganze Auflösung filtrirt und bei Temperaturen, welche 65° nicht überschreiten dürfen, concentrirt, dann zur Krystallisation hin-

gestellt. Das Trocknen der Krystalle muss bei höchstens 50° erfolgen. Die Mutterlauge wird sich in der Regel chlorkaliumhaltig und nicht mehr mit Kohlensäure gesättigt zeigen, so dass es sich meistens empfiehlt, sie nicht weiter auf Monokaliumcarbonat zu verarbeiten, sondern anderweitig zu verwenden.

Die Darstellung dieses Carbonates kann nur da vorteilhaft betrieben werden, wo Kohlensäure sich sehr billig oder ohne Kosten darbietet.

Kleinere Mengen sind bequem zu erlangen, indem man 2 Teile Kaliumcarbonat in 4 Teilen Wasser von 60° auflöst und nach und nach 1 Teil Ammoniumcarbonat einträgt. Ist dieses aufgelöst, so krystallisirt in der Kälte Monokaliumcarbonat.

Zusammensetzung.

C	12		oder	
3 O	48	CO^3K^2	138	69
K	39	CO^2	44	31
H	1	OH^2	18	
CO^3HK	100	$2\,CO^3HK$	200	100

In betreff der Benennung dieses Salzes vergl. die Erörterungen § 76, S. 286.

Eigenschaften. Die oft sehr ansehnlichen, wohlausgebildeten monoklinen Säulen, von 2.158 sp. Gew., verändern sich an der Luft und über Schwefelsäure nicht. Sie erfordern zur Auflösung 4.5 Teile Wasser bei 0°, 3.2 Teile bei 15°, 1.9 Teil bei 50°. Von da ab beginnt die Lösung sehr merklich CO^2 auszugeben und verliert bei anhaltendem Kochen die Hälfte ihres Kohlensäuregehaltes. Genau genommen tritt aber schon bei 0° ein Zerfall des Salzes, allerdings nur in geringem Grade, ein, wenn es mit Wasser zusammengebracht wird, so dass sich an den aus der Lösung genommenen Krystallen beim Trocknen unvermeidlich eine oberflächliche Schicht von Dikaliumcarbonat bildet, welche allerdings sehr beschränkt bleiben kann. Um jedoch das Monokaliumcarbonat völlig frei von jenem Salze zu erhalten,

muss man die Krystalle in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre trocknen. Von 100° an, doch erst bei 190 bis 200° etwas rascher, verlieren sie CO^2 und Wasser im Gesamtbetrage von 31 pC und hinterlassen das neutrale, secundäre Salz $CO^3 K^2$.

Die Auflösung des Monokaliumcarbonates schmeckt milde alkalisch und salzig. In Weingeist ist es nicht löslich oder doch nur einigermassen bei beträchtlichem Wassergehalte.

Die übrigen chemischen Eigenschaften des Monokaliumcarbonates stimmen mit denjenigen des entsprechenden Natriumsalzes überein.

Prüfung. (Vergl. auch § 76, S. 288.)

Da sich das Monokaliumcarbonat durch Krystallisationsfähigkeit sehr auszeichnet, so ist vor allem zu verlangen, dass es in ansehnlichen, klaren, an der Luft durchaus nicht feucht werdenden Krystallen geboten werde.

Fernere Anhaltspuncte gewährt der Glührückstand, welcher bei vollkommen richtiger Beschaffenheit des Präparates 69 pC betragen müsste. Der Rückstand, bei dessen Wägung Wasseranziehung zu vermeiden ist, muss die Eigenschaften des Dikaliumcarbonates (§ 101) zeigen.

Man glüht 100 Teile des Präparates, wägt den Rückstand, löst ihn in Wasser und neutralisirt die Auflösung mit Normal-Oxalsäurelösung, enthaltend 63 Teile Säure im Liter. Anderseits bestimmt man in der unten anzugebenden Weise den Kohlensäuregehalt der Ware.

Die gewöhnlichsten Beimengungen des Monokaliumcarbonates sind die beiden Natriumcarbonate und auch wohl Dikaliumcarbonat, welches in Form des krystallisirten, nicht eigentlichen zerfliesslichen Salzes $2\,CO^3 K^2 + 3\,OH^2$ beigemischt sein kann. Wasserfreies Dikaliumcarbonat ist so zerfliesslich, dass es kaum in Monokaliumcarbonat von richtigem Aussehen vorkommen wird.

Die Vergleichung der Zahlen, welche die eben genannten Salze bei den einfachsten analytischen Prüfungen liefern, zeigt, dass in denselben die besten Anhaltspuncte der Untersuchung

liegen. Werden jeweilen 100 Teile der Salze abgewogen und weiter nach obigen Andeutungen verfahren, so ergibt sich folgende Zusammenstellung:

100 Teile der folgenden Salze

	liefern *Glührückstand*	erleiden *Glühverlust*	geben CO^2	Rückstand bedarf *Oxalsäure*
a) CO^3HK, Monokaliumcarbonat	69	31	44	63
b) CO^3K^2, Dikaliumcarbonat	100	—	31.8	91.3
c) $2\,CO^3K^2 + 3\,OH^2$, krystallisirtes Dikaliumcarbonat	83.6	16.4	26.7	76.4
d) CO^3HNa, Mononatriumcarbonat	63.1	36.9	52.4	75
e) $CO^3Na^2 + 10\,OH^2$, Soda	37	63	15.4	44

Zusatz des Salzes c zu a würde sofort den Glührückstand vermehren und die Kohlensäure vermindern; in beiden Richtungen würde das Gegenteil bewirkt durch eine Beimengung von Salz d. Hiernach ist einleuchtend, dass der genauern Prüfung die Untersuchung auf Natriumcarbonate vorausgehen muss; sie kann in der S. 382 erwähnten Weise geschehen. Beträchtlichere Mengen des Mononatriumcarbonates, welches bei 17° kaum weniger als das zwölffache Gewicht Wasser zur Auflösung erheischt, würden übrigens gerade an dieser Eigenschaft kenntlich sein.

Die obigen Zahlen bei a beziehen sich auf reines Monokaliumcarbonat. Die Kohlensäure ist bestrebt, sich von diesem Salze wieder abzulösen, so dass es in Wirklichkeit, strenge genommen, eine Ware genau von der Zusammensetzung CO^3HK nicht gibt. Diesem Umstande muss bei der Beurteilung derselben Rechnung getragen werden. Ein Salz, das frei von Natrium befunden worden ist und dessen Analyse Zahlen ergibt, welche von den oben bei a angeführten nicht beträchtlich abweichen, kann nicht beanstandet werden. Dafür, dass die analytischen Ergebnisse sich nicht allzuweit von a ent-

fernen, liegt schon eine Gewähr in der Forderung gut krystallisirter Ware.

Ein Gemenge von 98 Teilen des Salzes a und 2 Teilen des Carbonates b würde 69.6 pC Glührückstand und 43.75 pC Kohlendioxyd geben und 63.56 pC Oxalsäure zur Neutralisation bedürfen; diese Zahlen lassen sich durch einfache Versuche ermitteln und werden in Wirklichkeit öfter gefunden, als die theoretischen. Der Verwendung eines Monokaliumcarbonates, welches soweit verändert ist, dass 2 pC Salz b oder c darin entstanden sind (oder zugesetzt worden waren), kann practisch kein Bedenken entgegenstehen.

Stärkere Zusätze würden sich alsbald auf demselben Wege zu erkennen geben.

Die Gegenwart und Quantität von neutralem Kaliumcarbonat oder dem entsprechenden Natriumsalze in dem Monokaliumcarbonat lässt sich auch in folgender Art bestimmen. Man titrirt in einer Probe den Gehalt an Alkali, wägt eine genau gleiche zweite Portion ab, löst sie in Wasser und fügt soviel kohlensäurefreie Kalilauge zu, als erforderlich wäre, um die bei dem ersten Versuche verbrauchte Menge Säure zu neutralisiren. Diese Lauge tritt mit dem Monocarbonat zu Dikaliumcarbonat zusammen: $CO^3 HK + KOH = OH^2 + CO^3 K^2$.

Setzt man jetzt genug Chlorbaryum zu, so erhält man ein neutrales Filtrat von aufgelöstem Chlorkalium:

$$CO^3 K^2 + Ba Cl^2 = CO^3 Ba + 2 KCl.$$

Enthielt aber die Probe Dikaliumcarbonat, so wird dieses durch Zusatz von Ätzlauge nicht verändert; der genau entsprechende Teil der letztern wird durch die beiden obigen Reactionen nicht berührt. Wenn also schliesslich die abfiltrirte Flüssigkeit alkalisch befunden wird, so kann dieses nur daher rühren, dass neutrales Salz vorhanden war. Die Anzahl der nunmehr zur Neutralisation erforderlichen Cubikcentimeter Säure gibt das Mass des in der Ware vorhandenen Dikaliumcarbonates oder Dinatriumcarbonates.

Obwohl hiernach die quantitative Untersuchung des Salzes am zuverlässigsten und leicht genug ausführbar erscheint, mögen

auch noch qualitative Reactionen benutzt werden, z. B. das Verhalten der Salze a und b zu Sublimatlösung, welche 27.1 g im Liter enthält. Löst man Monokaliumcarbonat (a) in 100 Teilen Wasser und lässt in 10 ccm der Auflösung 5 Tropfen Sublimatlösung fallen, so zeigt sich nach 5 Minuten eine schwache weisse Trübung und erst nach mehreren Stunden ein brauner oder gelber Niederschlag, wie bei Mononatriumcarbonat (§ 76, S. 289) auseinandergesetzt ist.

Wird wasserfreies Dikaliumcarbonat in 100 Teilen Wasser gelöst, so entsteht unter obigen Umständen beim ersten Tropfen Sublimat auch eine weisse Trübung, die aber jedenfalls schon beim zweiten Tropfen in gelb und dann in braun übergeht. Wenn eine Probe Monokaliumcarbonat sofort oder nach einer Viertelstunde unter den erwähnten Umständen einen braunen Niederschlag gibt, so ist sie zu verwerfen. Da das Dikaliumcarbonat viel leichter löslich ist als das Monokaliumcarbonat, so kann diese qualitative Prüfung in derart verschärft werden, dass man das zu prüfende Salz mit der Hälfte seines Gewichtes kalten Wassers unter leichtem Umrühren kurze Zeit stehen lässt, abfiltrirt und die Flüssigkeit auf 50 Teile verdünnt. Enthält sie Dikaliumcarbonat, so wird Sublimatlösung darin einen braunen Niederschlag hervorrufen. Es empfiehlt sich sehr, einen Gegenversuch mit einer Probe von richtiger Beschaffenheit anzustellen. Eine solche kann erhalten werden, wenn man Kohlensäure in die Auflösung des vorrätigen Monokaliumcarbonates leitet.

Die Prüfung auf neutrales Carbonat kann auch darauf gestützt werden, dass Baryumcarbonat in der Auflösung des Monokaliumcarbonates der in Freiheit gesetzten Kohlensäure wegen etwas löslich ist, aber durch Dikaliumcarbonat (neutrales Carbonat) gefällt wird. Man löst 1 g des zu prüfenden Monokaliumcarbonates zu 200 ccm auf und anderseits 1.22 g krystallisirtes Baryumchlorid ebenfalls zu 200 ccm. Beim Vermischen gleicher Volumina beider Flüssigkeiten tritt anfangs keine Trübung ein, wohl aber beginnt nach einer halben Stunde die Abscheidung von krystallinischem Baryumcarbonat

in Gestalt eines feinen Pulvers, das sich kaum wahrnehmbar den Wandungen anlegt. Wenn jedoch die Ware auch nur 1 pC Dikaliumcarbonat enthält, so fällt sogleich Baryumcarbonat nieder.

Diese Prüfungen sind nur brauchbar bei Abwesenheit von Ammoniak und seinen Salzen, sowie von Chlorkalium und Chlornatrium, da sich Quecksilberverbindungen, besonders Sublimat (siehe § 120), zu den genannten Salzen eigentümlich verhalten.

Es darf auch nicht unterlassen werden, das Präparat auf Chloride, Sulfate, Nitrate und besonders auf Arsenate zu prüfen.

Geschichte. Monokaliumcarbonat wurde 1757 zuerst von CARTHEUSER durch Erwärmung von Pottaschelösung mit Ammoniumcarbonat, dann 1774 durch BERGMAN erhalten, indem er Kohlensäure in jene Lösung leitete.

§ 100. Pottasche. Dikaliumcarbonat. — Kalium carbonicum crudum.

Darstellung. Eine der Quellen zur Gewinnung der Pottasche sind die nicht an salzhaltigen Boden gebundenen Landpflanzen. In der lebenden Pflanze ist das Kalium vorwiegend als Salz organischer Säuren, auch als Nitrat, vorhanden und liefert bei der Verbrennung Carbonat. Saftreiche Pflanzen oder Pflanzenteile pflegen am meisten zu geben, Kräuter mehr als Sträucher und Bäume, Blätter und Rinde mehr als das Holz; Quassiaholz z. B. hinterlässt fünfmal weniger Asche (die allerdings nicht nur aus Kaliumcarbonat besteht), als die Rinde der Quassia amara, welche gegen 18 pC gibt. 1000 Teile getrockneten Holzes unserer einheimischen Laubbäume liefern 0.45 bis gegen 4 Teile Kaliumcarbonat, Wermutkraut 73, Fumaria officinalis nahezu 80. Doch bildet das Kaliumcarbonat oft nur $^1/_3$ der Asche.

In den Meerespflanzen und denjenigen Landpflanzen, welche auf salzhaltigem Grunde leben, ist weit mehr Natrium als Kalium vorhanden, wie auch im Wasser des Meeres. Durch systematisches Auslaugen der Asche der Meerespflanzen und der Salze des Meereswassers lassen sich dennoch ebenfalls Kalisalze gewinnen und auf Pottasche verarbeiten. Dasselbe gilt von den ungeheuren Massen der Salze, welche Verdampfungsrückstände früherer Meeresbedeckung darstellen, worin Chloride und Sulfate des Kaliums vorkommen.

Auch das Tierreich, in dessen Organen bald Kalium, bald Natrium vorwiegt, bietet im Schweisse der Schafwolle einen an Kaliumsalzen reichen Rohstoff.

Die Gewinnung von Pottasche aus *Asche* der Bäume findet fast nur noch in der Weise statt, dass die in häuslichen Verbrennungsräumen abfallende Asche ausgelaugt wird. Nur in sehr wenigen Gegenden kann es sich gegenwärtig noch lohnen, wie ehedem, ganze Bäume der Asche wegen zu verbrennen. Die Lauge wird durch ruhiges Stehen geklärt, eingedampft und in eisernen „*Potten*", jetzt mehr in Flammenöfen, geglüht. Je nach Herkunft wechselt diese Rohpottasche im Aussehen und Gehalt; am meisten wird die illyrische, auch wohl die aus Kasan geschätzt. Durch Wiederauflösen der calcinirten Pottasche, nochmalige Klärung der Lauge, Eindampfen und Glühen wird eine reinere Ware, z. B. die americanische *Perlasche*, erhalten, besonders, wenn auch die Lauge geklärt und so concentrirt wird, dass Kaliumsulfat und Chlorkalium auskrystallisiren.

Die bei der Rübenzuckerfabrication in sehr grossen Mengen entstehende *Schlempe* ist eine wichtige Pottaschenquelle geworden. Nachdem der Zucker abgeschieden ist, enthält die Melasse in reichlicher Menge Salze, worunter namentlich auch Kaliumnitrat. Den noch darin vorhandenen Zucker führt man durch Gärung in Alcohol über und destillirt diesen, worauf die zurückbleibende Schlempe eingedampft und der Rückstand geglüht wird. Diese Schlempekohle enthält durchschnittlich ein Drittel Kaliumcarbonat; sie wird mit heissem Wasser ausgezogen und die Lauge einem

systematischen Eindampfungsverfahren unterworfen. Es gelingt, durch Einhalten zweckmässiger Concentration und Abkühlung der Reihe nach Kaliumsulfat, Natriumcarbonat und Chlorkalium zur Abscheidung zu bringen und aus der letzten Mutterlauge eine Pottasche darzustellen, welche ungefähr 83 pC Kaliumcarbonat, 7 pC Natriumcarbonat und 7 pC Kaliumsulfat und Chlorkalium enthält. Wird dieselbe nochmals aufgelöst und durch stufenweises Eindampfen und Ausschöpfen der auskrystallisirenden fremden Salze weiter gereinigt, so steigert sich ihr Gehalt an Kaliumcarbonat bis 90 pC.

Aus *Kaliumsulfat* lässt sich das Carbonat in derselben Art darstellen, wie die Soda (Seite 295). Die bei der Verarbeitung der Schlempekohle nebenbei erhaltenen Gemenge von Chlorkalium und Kaliumsulfat oder derartige Anteile der Abraumsalze von Stassfurt eignen sich gut zu dieser Fabrication. Sie entspricht mit geringen Unterschieden dem Sodaprocesse von Leblanc; so z. B. können durch allzuhohe Temperatur bei der grössern Flüchtigkeit der Kaliumverbindungen Verluste entstehen, welche schon deshalb vermieden werden müssen, weil man die Kaliumsalze besser bezahlt, als die Natriumverbindungen. Ferner wird die Darstellung des Kaliumcarbonates wesentlich erschwert durch seine geringere Krystallisationsfähigkeit und grössere Löslichkeit, sogar Zerfliesslichkeit, so dass es unausführbar ist, die Verunreinigungen in den Mutterlaugen anzuhäufen, wie bei der Soda. Daher kann auch Kaliumhydroxyd (siehe dieses) nicht nebenbei in derselben Weise gewonnen werden, wie das Natriumhydroxyd.

Die *Wolle der Schafe* ist, von zahlreichen andern Stoffen (§ 235) abgesehen, mit Fett und Kaliumsalzen mehrerer Fettsäuren durchtränkt, die man der Wolle durch eine Auslaugung entzieht, welche dem Verfahren von Shanks ähnlich ist, dem die Rohsoda (siehe § 78, S. 298) unterworfen wird. Den Verdampfungsrückstand der Schweisslaugen verkohlt man in eisernen Retorten und äschert ihn schliesslich auf Flammenöfen ein. Die Masse enthält dann ungefähr 30 pC Kaliumcarbonat

und halb soviel Sulfat, so dass sie sich leicht reinigen und auf einen Gehalt von über 70 pC Kaliumcarbonat bringen lässt. Liefert auch die Wolle nicht mehr als etwa 5 pC ihres Gewichtes an solcher Pottasche, ein Schafflies 130 bis 190 g, so ist diese Ausbeute doch sehr lohnend in Gegenden, wo viel Wolle gewaschen wird, besonders, wenn auch der Stickstoff der Schweisslaugen zur Fabrication von Blutlaugensalz verwertet wird.

Zusammensetzung. Eigenschaften. Gehalt und Aussehen der Pottasche wechseln je nach der Herkunft der Ware sehr stark. Holzasche, welche Mangan enthält, das in der Pflanzenwelt in geringer Menge viel verbreitet ist, liefert eine sehr schwach blau-grünliche oder rötliche Pottasche. Die auf andere Art gewonnenen Sorten pflegen mehr weiss zu sein. Entweder bildet die Pottasche harte, gesinterte Massen oder ein krümeliges oder staubiges Pulver, sofern die sehr wasserbegierige Ware vor dem Zerfliessen geschützt wird. Bei der Aufbewahrung in porösen Steingefässen wittern haarförmige, luftbeständige Krystalle, $C^3 O^8 K^4 (OH^2)^6$, aus, welche von der S. 192 erwähnten Pyrokohlensäure, $C^3 O^8 H^4$, abgeleitet werden können.

Prüfung. Bei der Pottasche mehr als bei vielen andern Waren ist es notwendig, eine Probe herzustellen, welche den Durchschnittsgehalt derselben ergibt. Für den pharmaceutischen Gebrauch muss eine Rohpottasche gefordert werden, die beim Glühen höchstens 18 pC Wasser verliert und einen Rückstand liefert, welcher mindestens 90 pC Kaliumcarbonat enthält, dessen Menge wie bei Dikaliumcarbonat § 101 zu bestimmen ist. Die Pottasche muss bis auf einen geringen Rückstand in Wasser löslich sein und darf nicht erhebliche Mengen von *Natriumcarbonat* enthalten. Um hierüber Aufschluss zu erlangen, übergiesst man 20 g geglühter Pottasche mit 20 g heissem Wasser, filtrirt, spült mit 10 g Wasser nach, übersättigt die Flüssigkeit mit Salzsäure und dampft zur Trockne ein. 20 g des Rückstandes zerreibt man sehr fein mit 40 g Weingeist von 0.822 sp. Gew., schüttelt wiederholt sehr kräftig, tropft nach einer halben Stunde 1/2 ccm Kaliumcarbonatlösung (1 in 10 Wasser) dazu,

um Magnesiumcarbonat auszufällen, und filtrirt. Nachdem man den unlöslichen Niederschlag wiederholt mit Weingeist ausgewaschen hat, dampft man die gesamte Lösung ein, glüht und wägt den Rückstand (R). Alsdann wird dieser mit möglichst wenig Wasser aufgenommen, mit Platinchloridlösung im Überschusse versetzt, beinahe zur Trockne verdampft und mit Weingeist verdünnt. Das Kalium bleibt in Form des krystallinischen Salzes $PtCl^6K^2$ zurück und das Natriumplatinchlorid geht in Lösung. Das mit Alcohol gewaschene Kaliumsalz wird schliesslich mit ungefähr dem 30fachen Gewicht siedenden Wassers in Lösung gebracht, filtrirt, die Lösung eingedampft, bei 130° getrocknet und der Rückstand ($PtCl^6K^2$) gewogen; er enthält 30.52 pC Chlorkalium. Zieht man die so erhaltene Menge KCl von dem Gewichte des Rückstandes R ab, so erfährt man das Gewicht des Chlornatriums, welches in der Pottasche enthalten gewesen oder durch die Behandlung mit Salzsäure daraus entstanden war. Das ganze Verfahren gründet sich darauf, dass das Chlornatrium in Weingeist reichlicher löslich ist, als das Chlorkalium. 1 Teil NaCl erfordert bei 15° zur Lösung 290 Teile Weingeist von 0.822 sp. Gew., 1 Teil KCl dagegen 1370 Teile.

An dem Gewichte des berechneten Chlornatriums leitet man dasjenige des Natriumcarbonates ab, welches in der Pottasche vorhanden gewesen war; $2 \times 58.5 = 117$ Teile NaCl entsprechen 106 Teilen CO^3Na^2.

Man kann auch nach der Abscheidung des Kaliumplatinchlorids Salmiak zusetzen, wodurch alles Platinchlorid ausgefällt wird und Chlornatrium in Lösung bleibt, welches durch Eindampfen und Trocknen des Rückstandes erhalten wird.

In gleicher Weise lässt sich die Bestimmung des Natriums durchführen, wenn man Bromwasserstoffsäure (§ 88, S. 329) statt der Salzsäure und Platinbromid (Platinbromwasserstoff, $PtBr^6H^2$) statt des Platinchlorids benutzt.

Nicht leicht wird eine rohe Pottasche weniger als 5 pC Natriumcarbonat enthalten, bei obiger Probe also wenigstens

0.276 g Chlornatrium ergeben. Wird diese Zahl beträchtlich überschritten, so ist Verfälschung mit Soda anzunehmen.

Durch obiges Verfahren wird das als Carbonat (und Silicat) in der Pottasche enthaltene Natrium bestimmt. Ob letzteres ausserdem noch in Form anderer Verbindungen vorhanden ist, kommt insofern weniger in Betracht, als überhaupt eine Pottaschesorte zu verwerfen ist, welche grössere Mengen von Chloriden, Sulfaten, Phosphaten, Silicaten des Kaliums oder Natriums enthält.

In der Pottasche, besonders in der aus Wollschweiss gewonnenen, kann *Cyankalium*, in der aus Sulfat bereiteten *Schwefelkalium* vorhanden sein. Digerirt man die Auflösung einer solchen Pottasche mit Eisenvitriol, dem man eine geringe Menge Eisenchlorid zusetzt, so erhält man schwarzes oder schwarzgrünes Schwefeleisen, wenn Schwefelkalium zugegen war. Fügt man dann Salzsäure bei, so verschwindet das Schwefeleisen und es entsteht ein Niederschlag von Berlinerblau, wenn Cyan vorhanden war.

Die Auflösung einer Pottasche, welche *Thiosulfat* enthält, würde bei der Sättigung mit Salzsäure Schwefel fallen lassen und Schwefeldioxyd ausgeben.

In manchen Pottaschesorten trifft man *Ätzkali*; reibt man Kaliumcarbonat mit dem doppelten Gewichte Chlorbaryum und heissem Wasser zusammen, so erhält man Baryumcarbonat und Chlorkalium, zwei neutrale Salze, so dass das Filtrat nicht alkalisch reagirt: $CO^3 K^2 + Ba Cl^2 = CO^3 Ba + 2 K Cl$. Bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd hingegen entsteht ausserdem Baryumhydroxyd, welches ein stark alkalisch reagirendes Filtrat liefert: $2 KO H + Ba Cl^2 = 2 K Cl + Ba(OH)^2$.

Wenn man Pottasche mit dem dreifachen Gewichte kalten Wassers unter Umrühren, nicht Schütteln, auszieht und das Filtrat kocht, so darf sich kein CO^2 entwickeln. Würde die Gegenwart desselben z. B. durch Trübung von Kalkwasser angezeigt, so müsste es von beigemengtem *Monokaliumcarbonat* oder dem entsprechenden Natriumsalze herrühren.

Geschichte. Die Reinigung der Holzasche und die Gewinnung von Kaliumcarbonat durch Glühen des Weinsteins war schon im Altertum bekannt. Im Mittelalter gelangte Pottasche, bereitet durch Verbrennen von Bambuhalmen, unter dem Namen *Spodium* aus Indien nach Europa; erst später wurde dieser Name auch der Knochenasche beigelegt. Lange Zeit hielt man die Asche verschiedener Pflanzen in den Apotheken vorrätig, wie z. B. Sal Absinthii und glaubte sie wesentlich verschieden zusammengesetzt, was 1676 schon von KUNCKEL bestritten wurde. BOHN unterschied 1696 bestimmt das von Landpflanzen gelieferte Laugensalz (Kaliumcarbonat) von der Soda und stellte krystallisirtes Kaliumcarbonat, ohne Zweifel das Salz $(CO^3K^2)^2 + 3\,OH^2$, dar. Seit der genaueren Bekanntschaft mit dem Natron, ungefähr von 1736 an, nannte man das Kaliumcarbonat ausschliesslich vegetabilisches Laugensalz, auch *Sal tartari*, *Nitrum fixum* oder *Nitrum alcalisatum*, wenn man es durch Verpuffung von Weinstein mit Salpeter darstellte.

Nachdem KLAPROTH jedoch 1797 Kali im Leucit aufgefunden hatte, führte er den Namen Kali ein (vergl. auch Seite 70 und 306).

§ 101. Gereinigtes Dikaliumcarbonat. Gereinigte Pottasche. — Kalium carbonicum depuratum.

Die gewöhnlichsten und in reichlichster Menge vorkommenden Verunreinigungen der Pottasche sind Sulfat, Chlorid, Silicat des Kaliums und Natriumcarbonat; in geringerer Menge auch wohl Kaliummanganat.

Kaliumsulfat löst sich bei 17° in 9, bei 100° in 4 Teilen Wasser auf, wird aber von Kaliumcarbonatlösung weit spärlicher aufgenommen. Chlorkalium bedarf bei jenen Temperaturen nahezu 3 und 1.7 Teile Wasser zur Lösung, Kaliumcarbonat 0.9 Teile bei 17° und nur die Hälfte seines Gewichtes bei 70°.

Die Kaliumsilicate sind in concentrirter Lösung des Carbonates kaum löslich und werden durch die Kohlensäure der

Luft unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt, was vermittelst eines geringen Zusatzes von Ammoniumcarbonat ebenfalls erreicht wird.

Auf diese Thatsachen gestützt, kann man die Reinigung der Pottasche in verschiedener Weise vornehmen, welche sich nach der Art und der Menge der Verunreinigungen im gegebenen Falle zu richten hat. Wenn man z. B. die Pottasche mit ungefähr $^3/_4$ ihres Gewichtes heissem Wasser auszieht, so wird vorzugsweise Kaliumcarbonat in Lösung gehen.

Die colirte und filtrirte Flüssigkeit gibt bei zweckmässigem Eindampfen monokline Pyramiden des Salzes $(CO^3K^2)^2 3 OH^2$, während Chlorkalium fast ganz in Lösung bleibt.

Umgekehrt kann man auch die Pottasche in der möglichst geringen Menge heissen Wassers lösen, so dass beim Erkalten vorzugsweise das Sulfat und Chlorid, auch wohl Natriumcarbonat auskrystallisiren. Weiterhin kann die abgegossene Auflösung, wie eben erwähnt, concentrirt werden, um daraus reinere Krystalle des Salzes, $(CO^3K^2)^2 3 OH^2$, zu erhalten.

Fabrikmässig wird gereinigtes Kaliumcarbonat aus Kaliumsulfat nach dem Verfahren von LEBLANC § 78 dargestellt, indem gerade das Sulfat sich durch vorheriges Umkrystallisiren sehr gut reinigen lässt. Der Wollschweiss der Schafe enthält, je nach der Lebensweise der Tiere, keine oder nur wenig Natriumsalze, daher das Sulfat aus dieser Quelle sich meist sehr gut zur Darstellung von gereinigtem Kaliumcarbonat eignet, so dass die Pottaschen von eben genannter Herkunft schon mehr als gereinigte Sorten zu bezeichnen sind.

Das Kaliumcarbonat jenes Salzes $(CO^3K)^2 3 OH^2$ beträgt 83.65 pC, das Krystallwasser 16.35 pC; das Salz ist ziemlich luftbeständig und kann ohne weiteres aufgehoben oder besser durch Glühen entwässert werden. Das in dieser Weise oder auf andere Art erhaltene Präparat ist ein weisses, körniges Pulver oder eine feste Masse, zieht begierig Feuchtigkeit an und zerfliesst zu einer dicklichen Flüssigkeit, dem *Oleum (salis) tartari per deliquium* der ältern Pharmacie.

Von der gereinigten Pottasche ist zu verlangen, dass sie vollkommen weiss sei; ist sie durch Manganat oder Permanganat gefärbt, so muss sie mit Holzkohlenpulver und Wasser angerührt, getrocknet und geglüht werden, wodurch das Manganat in Hyperoxyd oder andere Oxyde des Mangans und das Kalium in Carbonat übergeführt wird, so dass bei der Wiederauflösung in Wasser das Mangan in Form von Oxyden zurückbleibt.

Prüfung. Die gereinigte Pottasche muss im gleichen Gewichte warmen Wassers klar löslich sein. Um auf Chlor und Schwefelsäure zu prüfen, neutralisirt man eine bei 15⁰ gesättigte Auflösung mit Salpetersäure von 1.2 sp. Gew. und schüttelt, um einen grossen Teil des Kaliums in kleinen Salpeterkrystallen abzuscheiden. Die abgegossene, angesäuerte Salzlösung darf durch Silbernitrat und durch Baryumnitrat nur schwach getrübt werden.

Für den Kaufwerth der Ware ist besonders auch der leicht zu bestimmende Wassergehalt von Bedeutung.

Die geglühte Ware soll, nach den § 99 angeführten Methoden untersucht, über 92 pC Kaliumcarbonat darbieten.

Die übrige Prüfung hat die in den unmittelbar vorhergehenden und den folgenden Abschnitten genannten Verunreinigungen und Verfälschungen zu berücksichtigen.

Bestimmung des Gehaltes an Dikaliumcarbonat (neutralem Carbonat). Die mit aller Sorgfalt gewählte Probe wird durch Glühen entwässert, wobei etwa vorhandenes Bicarbonat in neutrales Salz umgewandelt würde. Enthielte die Ware Hydroxyd (Ätzkali), so müsste dieses durch Eindampfen der Probe mit einer Auflösung von Ammoniumcarbonat und gelindes Glühen in neutrales Carbonat übergeführt werden. Carbonate des Calciums und der übrigen Erdmetalle, auch Thonerde und andere unlösliche Beimengungen beseitigt und bestimmt man durch Auflösen der Probe in gleichviel heissem Wasser, Filtriren, Eindampfen und Glühen.

Die Ausmittelung des Dikaliumcarbonates kann sich auf

die Wägung des Kohlendioxyds stützen, welches durch Mineralsäuren ausgetrieben wird:

44	Teile CO^2	werden	geliefert	von	138	Teilen	$CO^3 K^2$
31.9	„	„	„	„	„	100	„	„
100	„	„	„	„	„	313.6	„	„

Zur Zersetzung kann man sich des Kaliumdichromates bedienen: $\underset{138}{CO^3 K^2} + \underset{294}{Cr^2 O^7 K^2} = \underset{388}{2\,Cr O^4 K^2} + \underset{44}{CO^2}$

Man wägt von der geglühten Probe aus einem geschlossenen Rohre unmittelbar in einen geräumigen Platintiegel etwa 1 g Kaliumcarbonat ab, schüttet darauf ungefähr die fünffache Menge frisch geglühtes Dichromat und bestimmt das Gewicht des Tiegels samt Deckel und dem vermittelst eines Glasstäbchens sorgfältig gemischten Inhalte. Hierauf erhitzt man sehr langsam zum Schmelzen, erhält die Masse nach völliger Austreibung des Kohlendioxyds noch kurze Zeit im Flusse, wägt nach dem Erkalten und überzeugt sich, dass bei nochmaliger Schmelzung keine Gewichtsabnahme mehr eintritt. Der Verlust drückt die in der Probe enthaltene Menge Kohlensäure aus, welcher der Gehalt an neutralem Carbonat entspricht. Diese Methode ist genau unter der Voraussetzung, dass man die Temperatur nicht bis zur Weissglühhitze steigert, wodurch am Ende eine Zersetzung des Chromates selbst (siehe Kaliumdichromat § 102) herbeigeführt würde; da letzteres schon über der einfachen Weingeistlampe schmilzt, so lässt sich diese Bedingung leicht einhalten.

Ferner muss das zu prüfende Kaliumcarbonat frei von Salpetersäure (und von Bicarbonat) sein; Salpetersäure würde durch das schmelzende Chromat ebenfalls ausgetrieben und als Kohlendioxyd gerechnet werden. Sulfate und Chloride erleiden durch Schmelzen mit Dichromat keine Veränderung.

Die Zersetzung des Kaliumcarbonates kann auch in einem Rohre vorgenommen werden, welches so eingerichtet ist, dass das ausgetriebene CO^2 in einem mit Kaliumhydroxyd beschickten Apparate aufgefangen und gewogen wird. Zu diesem Ende leitet man trockene, kohlensäurefreie Luft über das schmelzende

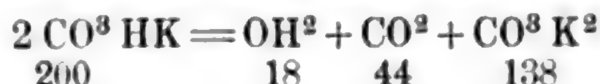
Gemenge von Chromat und Kaliumcarbonat, um die letzten Spuren von CO^2 wegzuführen.

Die Bestimmung der Kohlensäure durch den Gewichtsverlust lässt sich auch auf nassem Wege ausführen, indem das Carbonat durch Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt wird. Die kleinen, hierzu geeigneten Apparate sind in vielfacher zweckmässiger Abänderung zugleich auch zum Trocknen des CO^2 eingerichtet. Auch dieses Verfahren kann so ausgeführt werden, dass man das Kohlendioxyd auffängt und sogleich dem Gewichte nach bestimmt, oder man kann auch die Kohlensäure durch Ammoniak aufnehmen lassen, mit Chlorcalcium als Calciumcarbonat fällen und das Gewicht dieses letztern ermitteln oder es der volumetrischen Analyse unterwerfen, indem man die zur Zersetzung desselben erforderliche Menge Säure misst.

Wenn es sich darum handelt, in kurzer Zeit eine Anzahl Bestimmungen des Kaliumcarbonates auszuführen, so genügen die obigen Methoden nicht. Die schnellsten und zugleich auch die genauesten Resultate liefert das zu ausserordentlicher Vollkommenheit ausgebildete alkalimetrische Verfahren des Titrirens. Man löst eine genau gewogene Menge (am besten 6.9) des geglühten Carbonates im gleichen Gewichte warmen Wassers, filtrirt in eine Kochflasche, spült das Filtrum nach, erhitzt zum Kochen, färbt die Flüssigkeit mit Lackmustinctur, übersättigt sie mit titrirter Salpetersäure oder Oxalsäure und lässt dann Normal-Natronlauge bis zur Neutralisation zufliessen. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Säure, weniger die der Natronlauge entsprechende Zahl gibt das Mass des in der Probe vorhandenen Alkalis.

Reines Kaliumcarbonat. — Kalium carbonicum purum.

Darstellung. Am besten aus dem sauren Carbonate oder Monokaliumcarbonate, welches leicht in vollkommener Reinheit zu beschaffen ist. 145 Teile desselben geben bei gelindem Glühen 100 Teile des neutralen Salzes oder Dikaliumcarbonates:



$$\underset{200}{2\,CO^3HK} = \underset{18}{OH^2} + \underset{44}{CO^2} + \underset{138}{CO^3K^2}$$

Zusammensetzung:

C	12	8.7		oder		
3 O	48	34.8		CO^2	44	31.9
2 K	78	56.5		K^2O	94	68.1
CO^3K^2	138	100.0			138	100.0

Eigenschaften. Das Dikaliumcarbonat ist ein amorphes Pulver von 2.26 sp. Gew., welches bei 838° zum Schmelzen und in der Gasflamme am Platindraht zum Verdampfen gebracht werden kann. In der Weissglühhitze zerfällt es im Wasserdampfe in KOH und CO^2. Mit 0.9 Teilen Wasser von 15° gibt das Dikaliumcarbonat unter Wärmeentwickelung eine sehr stark alkalische Flüssigkeit; auch bei weiterer Verdünnung mit Wasser wird nach der Abkühlung aufs neue Wärme frei. 2 Teile des Salzes lösen sich bei 135° in 1 Teil Wasser auf. Das sp. Gew. einer Auflösung von 1 Teil Dikaliumcarbonat in 1 Teil Wasser von 15° beträgt 1.544, die Auflösung von 1 Teil in 2 Teile zeigt 1.336 sp. Gew.

Prüfung. Die Abwesenheit hauptsächlich folgender Substanzen ist, vorzüglich nach den in § 80, 100 etc. erwähnten Methoden, festzustellen: Hydroxyde des Kaliums und Natriums, Bicarbonate, Nitrate, Nitrite, Phosphate, Sulfate, Silicate, Chloride, Cyanide, Sulfide beider Metalle; auf Calcium, Aluminium, Magnesium, Eisen ist zu prüfen, wenn sich auch das Präparat vollkommen löslich in Wasser erwiesen hatte. Man muss zu diesem Zwecke die wässerige Auflösung mit Essigsäure übersättigen, eindampfen, den Rückstand teils auf Eisen und Thonerde untersuchen, teils mit Weingeist aufnehmen und die Lösung mit Weinsäure übersättigen. Das Filtrat wird zur Trockne gebracht, gelinde geglüht, mit Salzsäure aufgenommen und auf Thonerde, Calcium, Magnesium geprüft, wovon geringe Mengen in den meisten Proben des Dikaliumcarbonates nachweisbar sind.

§ 102. Kaliumbichromat. — Kalium bichromicum.

Darstellung. Den Ausgangspunct zur Gewinnung der Chromverbindungen bildet der Chromeisenstein, Chromit, der allerdings in reiner Form in schwarzen regulären Octaëdern von 4.4 sp. Gew. und der Zusammensetzung $Cr^2O^3Fe^2O$ oder Cr^2O^4Fe (Ferrochromit), oder $\begin{matrix} CrOO \\ CrOO \end{matrix}\!\!>\!Fe$, z. B. im Ural, auf der Insel La Vache bei Haïti, in Lamia in Nordgriechenland auftritt. Dieses 68 pC Chromoxyd enthaltende Mineral jedoch kommt nur sehr selten und in geringen Mengen vor, dagegen sind Gesteine von wechselndem Reichtum an Chromit ziemlich verbreitet und stellenweise massenhaft abgelagert. Erreicht auch ihr Gehalt an Cr^2O^3 bisweilen 60 pC, so liefern doch Chromeisensteine mit 42 bis 55 pC Oxyd das Hauptmaterial zu dieser Industrie. Dergleichen finden sich ziemlich reichlich in Pennsylvania, Norwegen, bei Jekaterinenburg im Ural, Alt-Orsowa im Banat, auf Neu-Caledonia.

Die Verarbeitung des Chromeisensteins ist auf wenige Fabriken beschränkt und wird am grossartigsten von WHITE & Co. in Glasgow betrieben. Ausserdem gibt es noch Fabriken in Hâvre, in Grossbritannien, in Norwegen, in Pennsylvania, in Steiermark, in Jelabuga im russischen Gouvernement Wjätka.

Man erhitzt im Oxydationsfeuer eines Flammenofens ein sorgfältig gemischtes Pulver aus 2 Teilen Erz, 3 Teilen Kalk und 1 Teil Kaliumcarbonat, beide letztere Zusätze von möglichster Reinheit Die Masse nimmt nach und nach breiige Beschaffenheit an, so dass sie bei fleissigem Umrühren leicht durch und durch oxydirt werden kann. Nach dem Erkalten stellt sie im wesentlichen ein grünlichgelb gefärbtes Gemenge von Eisenoxyd, Kaliumsilicat, Aluminiumsilicat, Kalk, Kaliumchromat und Calciumchromat dar. Nach einem andern Verfahren schmilzt man 15 Teile Kalk mit 4 Teilen Kaliumcarbonat und 3 Teilen Natriumcarbonat, oder ersetzt beide durch Natriumsulfat, in welchen Fällen alsdann mehr Kalk beigegeben werden muss, um die Masse nicht in dünnen Fluss ge-

raten zu lassen. Nach dem einen oder andern Verfahren dargestellt, wird die Schmelze mit einer heiss gesättigten Auflösung von Kaliumsulfat ausgelaugt, welches auch das Calciumsalz in lösliches Kaliumchromat überführt:

$$CrO^4Ca + SO^4K^2 = SO^4Ca + CrO^4K^2.$$

Der Gyps wird durch Absetzen beseitigt und die klare gesättigte Auflösung von Dikaliumchromat in Bleigefässen durch Zusatz von Schwefelsäure, die bis zu 1.27 sp. Gew. verdünnt worden, in Kaliumbichromat übergeführt:

$$2CrO^4K^2 + SO^4H^2 = OH^2 + SO^4K^2 + Cr^2O^7K^2.$$

Dikaliumchromat, gelbes Kaliumchromat. — Kaliumbichromat, rotes Kaliumchromat.

Das Dikaliumchromat, neutrale Chromat, erfordert bei 17° zur Lösung nur das doppelte Gewicht Wasser, das sogenannte saure chromsaure Kalium (Kaliumbichromat) hingegen 10 Teile. Auf Zusatz von Schwefelsäure zu der obigen Lauge muss sich daher der grösste Teil des letztern Salzes niederschlagen. Dasselbe wird von der Mutterlauge getrennt, diese wieder zur Verarbeitung neuer Portionen des geglühten Rohmaterials benutzt, das Salz hingegen in eisernen Gefässen umkrystallisirt.

Zusammensetzung.

2 Cr	104	35.4		oder		
7 O	112	38.1		$2CrO^3$	200	68.03
2 K	78	26.5		K^2O	94	31.97
$Cr^2O^7K^2$	294	100.0			294	100.00

Eigenschaften. Die oft sehr ansehnlichen, schön dunkelgelben Krystalle dieses Chromates gehören dem triklinen System an. Sp. Gew. bei 4° = 2.692. Sie werden unter schwacher Temperaturerniedrigung gelöst von 20 Teilen Wasser bei 0°, von 10 Teilen bei 18°, 1½ bei 100°, nicht von Alcohol; durch diesen wird das Salz aus concentrirter wässeriger Lösung als rotgelbes Krystallpulver gefällt.

Die rotgelbe, giftig wirkende Auflösung schmeckt bitter, widerlich schrumpfend und rötet Lackmus, nicht aber Tropaeolinlösung (§ 197) und ist selbst bei Siedehitze ohne Wirkung auf Magnesium (vergl. § 47, S. 172, § 49, S. 185 und

§ 50, S. 191). In der Wärme nimmt die Auflösung des Dichromates lebhafter rote Farbe an.

Im Spectrum wird durch dieselbe der grüne, blaue und violette Teil ausgelöscht. Die verdünnte Lösung, welche z. B. 1 Teil Salz auf 1000 Wasser enthält, sieht rein gelb aus, wie die Auflösung des neutralen Dikaliumchromates $Cr O^4 K^2$, zeigt kaum noch einen Geschmack und rötet Lackmus nur schwach. Wenn in 20 000 Teilen nur noch 1 Teil des Bichromates gelöst ist, so lässt sich die Farbe in Schichten von mehreren Centimetern Dicke eben noch erkennen.

Eine einprocentige Auflösung des Salzes schützt tierische und vegetabilische Stoffe in hohem Grade vor Fäulnis.

Durch Wasser wird das rote Chromat ohne Zweifel in Chromsäure, $Cr O^4 H^2$, oder wohl richtiger Anhydrid $Cr O^3$ (siehe § 51) und Dikaliumchromat zerlegt:

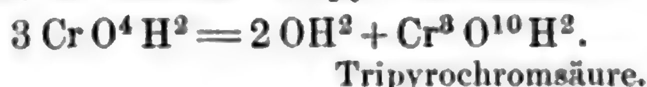
$$Cr^2 O^7 K^2 + OH^2 = Cr O^4 H^2 + Cr O^4 K^2.$$

Das letztere, das schon oben, S. 392 und § 51, S. 195, genannte neutrale Salz der Chromsäure reagirt alkalisch auf Lackmus, nicht aber auf Phenolphtaleïn.

Das eigentliche saure, primäre Salz oder Monokaliumchromat, $Cr O^4 HK$, welchem nach gewöhnlichem Sprachgebrauche die Bezeichnung Bichromat zukäme, ist ebensowenig darstellbar, wie irgend ein anderes Salz von entsprechender Zusammensetzung. Das Salz, welches hier in Rede steht, ist keineswegs als „saures Salz“ aufzufassen, sondern von einer allerdings nicht für sich bestehenden Dichromsäure oder Polychromsäure abzuleiten, welche, der Pyroschwefelsäure (§ 40) und Pyrokohlensäure (§ 50, S. 192) entsprechend, als Pyrochromsäure bezeichnet werden mag. Sie kann als durch Vereinigung von 2 Mol. Chromsäure unter Wasseraustritt entstehend gedacht werden: $2 Cr O^4 H^2 = OH^2 + Cr^2 O^7 H^2$.

Dieser Vorstellung gemäs erscheint das hier besprochene Salz als neutrales oder secundäres Pyrochromsäuresalz, müsste also genau genommen *Dikaliumdipyrochromat* heissen.

Denkt man sich in gleicher Weise 3 Mol. Chromsäure zusammentretend, so entsteht Tripyrochromsäure:



$$3\,CrO^4H^2 = 2\,OH^2 + Cr^3O^{10}H^2.$$
Tripyrochromsäure.

Auch diese ist nicht darstellbar; wenn man aber das gewöhnliche Chromat, $Cr^2O^7K^2$, bei 60° bis zur Sättigung in Salpetersäure von 1.33 sp. Gew. einträgt, so krystallisirt beim Erkalten Dikaliumtripyrochromat heraus:

$$3\,Cr^2O^7K^2 + 4\,NO^3H = 2\,OH^2 + 4\,NO^3K + 3\,CrO^3 + Cr^3O^{10}K^2.$$

Wird dieses wieder mit Salpetersäure oder Chromsäureanhydridlösung in derselben Art behandelt, so entsteht das Kaliumsalz der Tetrapyrochromsäure, $Cr^4O^{13}K^2$, das aus heisser Salpetersäure umkrystallisirt werden kann.

Das gewöhnliche, rote Chromat verknistert beim Erhitzen, schmilzt ohne Gewichtsverlust schon im Glasrohre über dem einfachen Weingeistlämpchen (bei ungefähr 400°) zu einer dunkelbraunen, beweglichen Flüssigkeit, die in der Kälte krystallinisch erstarrt. In heftiger Weissglühhitze verliert es Sauerstoff und hinterlässt Oxyd und gelbes Chromat:

$$2\,Cr^2O^7K^2 = Cr^2O^3 + 2\,CrO^4K^2 + 3\,O.$$

Die Entwickelung von Sauerstoff erfolgt weit leichter und doppelt so reichlich, wenn das Chromat mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt wird:

$$Cr^2O^7K^2 + 4\,SO^4H^2 = 4\,OH^2 + (SO^4)^3Cr^2 + SO^4K^2 + 3\,O.$$

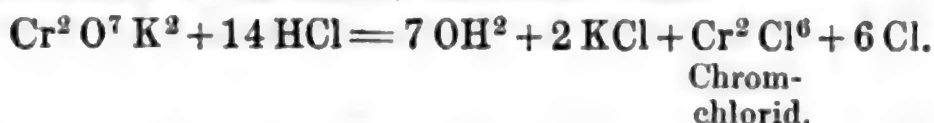
Aus der Flüssigkeit ist $(SO^4)^3Cr^2SO^4K^2 + 24\,OH^2$, *Chromalaun*, zu erhalten.

Dem in Wasser gelösten Chromat vermögen sehr viele Substanzen Sauerstoff zu entziehen, besonders bei Gegenwart von Säuren, welche sich mit dem Chromoxyd zu verbinden imstande sind; das Chromat wird daher sehr häufig als Oxydationsmittel benutzt.

Salzsäure wirkt in der Kälte und in verdünnter Lösung nur sehr langsam auf das Chromat; wenn concentrirte Säure damit sehr gelinde erwärmt wird, so entstehen grosse Krystalle, worin O durch 2 Cl ersetzt ist:

$$Cr^2O^7K^2 + 2\,HCl = OH^2 + Cr^2O^6Cl^2K^2.$$

Bei stärkerem Erwärmen, besonders des gepulverten Salzes mit concentrirter Salzsäure, entweicht Chlor:



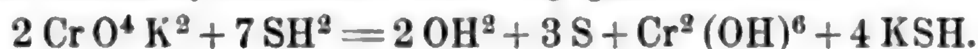
$$Cr^2O^7K^2 + 14\,HCl = 7\,OH^2 + 2\,KCl + \underset{\text{Chromchlorid.}}{Cr^2Cl^6} + 6\,Cl.$$

Jedoch lässt sich diese Zersetzung nur äusserst langsam durchführen, aber auf Zusatz organischer Stoffe, am besten Weingeist, nimmt die Auflösung des Chromates bei Gegenwart von Salzsäure sofort die grüne Farbe des Chromchlorids an, welche weit blasser erscheint, als das ursprüngliche Gelb. Man kann durch Kochen mit Ammoniak nunmehr alles Chrom abscheiden.

Schwefelwasserstoff verdrängt und reducirt die Säure des Kaliumchromates. Lässt man wenig Schwefelwasserstoff zu der Auflösung des Salzes treten, so wird Schwefel und die Hälfte der Chromsäure in Form von misfarbig erscheinendem Hydroxyd ausgeschieden:

$$2\,Cr^2O^7K^2 + 3\,SH^2 = 2\,CrO^4K^2 + Cr^2(OH)^6 + 3\,S.$$

Verwendete man zu diesem Versuche rotes Kaliumchromat in 100 Teilen Wasser, welche Auflösung deutlich sauer reagirt, so zeigt nunmehr das vom Schwefel und dem grünen Chromhydroxyd abfliessende gelbe Filtrat alkalische Reaction, die in der That dem (neutralen) Dikaliumchromat zukommt. Daher nimmt dieses mit Leichtigkeit Schwefelwasserstoff auf, welcher auch das zweite Molecül Chromsäure reducirt und zwar zunächst zu dem bei Chromsäure § 51 erwähnten braunen Oxyd, CrO^4Cr, oder, bei noch grösserer Menge von Schwefelwasserstoff, zu Hydroxyd, welches zum Teil niederfällt, zum Teil durch Kaliumhydrosulfid in Lösung gehalten wird:

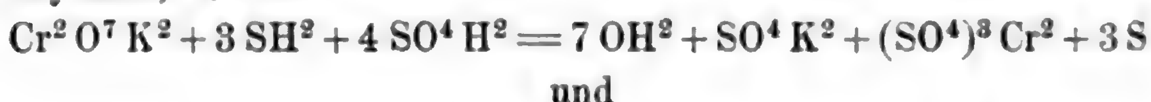


$$2\,CrO^4K^2 + 7\,SH^2 = 2\,OH^2 + 3\,S + Cr^2(OH)^6 + 4\,KSH.$$

Von der Gegenwart des letztern überzeugt man sich vermittelst eines Körnchens Nitroprussidnatrium, welches im Filtrate eine rasch vorübergehende violette Färbung hervorruft.

Das Kaliumhydrosulfid bewirkt allmählich die Zerlegung des Oxydes, CrO^4Cr, und geht in Kaliumthiosulfat SO^3SK^2 über, dessen Gegenwart man an den § 71 angegebenen Reactionen

erkennt; es unterliegt weiterhin ebenfalls der Zersetzung, infolge welcher nach einigem Stehen Schwefel in auffallend blassgelben Krystallen anschiesst und sämtliches Chrom als Hydroxyd niederfällt. Man erreicht dieses viel rascher, wenn man die Auflösung des roten (oder gelben) Kaliumchromates mit Schwefelwasserstoff sättigt, den Überschuss des Schwefelwasserstoffes abdunsten lässt und das Filtrat anhaltend kocht. Bei längerer Einwirkung des Schwefelwasserstoffes, besonders in der Wärme, entsteht Schwefelsäure, welche dann Chrom in Form von Sulfat in Lösung behält, wie ja überhaupt bei genügendem Zusatze einer Säure zu dem Chromat durch Schwefelwasserstoff nur Schwefel, kein Chromhydroxyd abgeschieden wird. Man erhält eine grüne Lösung von Chromoxydsalz, z. B.:



$$Cr^2 O^7 K^2 + 3\,SH^2 + 4\,SO^4 H^2 = 7\,OH^2 + SO^4 K^2 + (SO^4)^3 Cr^2 + 3\,S$$

und

$$Cr^2 O^7 K^2 + 3\,SH^2 + 8\,HCl = 7\,OH^2 + 2\,KCl + Cr^2 Cl^6 + 3\,S.$$

Aus den oben angedeuteten Gründen erfolgt auch, besonders beim Aufkochen, völlige Abscheidung des Chroms aus Chromsäuresalzen, wenn man sie mit Schwefelammonium versetzt; selbst eine Lösung mit nur $^1/_{1000}$ Chromat trübt sich schon in der Kälte nach einigen Minuten.

Mischt man gesättige Lösungen des Kaliumbichromates und des Natriumthiosulfates, so entsteht nach einigen Augenblicken ein brauner Absatz von $Cr(OH)^2$; das gelbe neutrale Filtrat enthält weder Schwefelsäure, noch Kaliumsulfid.

Durch Schwefeldioxyd wird die Auflösung des Chromates grün und nach Übersättigung mit Ammoniak fällt beim Kochen alles Chrom als Hydroxyd nieder. Erwärmt man Oxalsäure mit der Chromatlösung, so bildet sich, unter Kohlensäure-Entwickelung, violettes Salz, woraus selbst durch Kochen mit Ammoniak oder Natron Chromhydroxyd nicht gefällt werden kann.

Schüttelt man die erwärmte Chromatlösung mit Magnesiumpulver, fein zerteiltem Eisen, Zinn oder Zink, so tritt erst nach Zusatz einer Säure, welche Wasserstoff zu entwickeln und

Chromoxydsalz zu bilden vermag, grüne Färbung ein. Wenn man Quecksilber mit der Chromatlösung schüttelt, so scheidet sich Quecksilberoxydul als schwarzes Pulver ab und verwandelt sich, nach dem Abgiessen der gelben Flüssigkeit, auf Zusatz von Salzsäure im Calomel. Das abgegossene neutrale Kaliumchromat wird selbst durch längere Erwärmung mit Quecksilber nicht verändert. Während auf diese Art nur die Hälfte der Chromsäure reducirt wird, erfolgt die Reduction der ganzen Menge derselben zu grünem Oxyd, wenn man Salzsäure beifügt; durch Kochen mit Ammoniak wird dann alles Chrom als Hydroxyd abgeschieden und das Filtrat ist frei von Quecksilber. Unterstützt man die Wirkung des Quecksilbers durch Schwefelsäure, so schlägt sich rotes Quecksilberoxydulchromat nieder; Essigsäure führt die Reduction der Chromsäure bei Gegenwart von Quecksilber selbst in der Wärme nur langsam herbei.

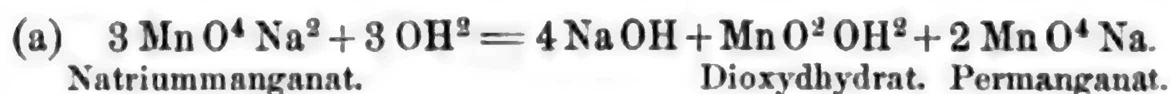
Prüfung. 1 Teil Kaliumbichromat muss mit 2 Teilen Oxalsäure und 40 Teilen Wasser gekocht eine dunkel violettrote, klare Flüssigkeit liefern, welche durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, auf Zusatz von Ammoniak oder Natron grün gefärbt wird und selbst beim Kochen klar bleibt. Die Auflösung des Salzes in 100 Teilen Wasser darf nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Chlorbaryum nicht getrübt werden oder höchstens unbedeutende Spuren von Schwefelsäure verraten. Um genauer auf andere Säuren zu prüfen, bedient man sich des alkalischen Filtrates von einer mit Schwefelwasserstoff gefällten Probe des Salzes. Über der einfachen Gaslampe bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, darf das Kaliumchromat keinen Gewichtsverlust erleiden. Auf Natriumchromat zu prüfen, ist bei der geringen Krystallisationsfähigkeit dieses letztern Salzes und Zerfliesslichkeit überflüssig.

Geschichte. In dem sibirischen Rotbleierze, CrO^4Pb, dessen schöne monokline Krystalle schon um das Jahr 1766 entdeckt waren, erkannte 1797 Vauquelin und, unabhängig von ihm, um dieselbe Zeit auch Klaproth, das Bleisalz einer neuen Säure. Vauquelin benannte die metallische Grund-

lage derselben nach dem griechischen Worte Chroma, die Farbe, und fand auch einige Jahre später das Chrom im Chromeisenstein auf.

§ 103. Kaliumpermanganat. — Kalium hypermanganicum.

Bildung von Permanganat. Wenn die niedrigeren Oxydationsstufen des Mangans bei Gegenwart von Natron oder Kali an der Luft oder besser in Sauerstoff oder mit Substanzen geglüht werden, welche reichlich Sauerstoff abgeben, wie Salpeter oder Kaliumchlorat, so entsteht Mangansäuresalz. Dieses wird schon durch Wasser in Mangansuperoxydhydrat und Übermangansäuresalz (Permanganat) zersetzt, z. B.:



(a) $3\,MnO^4Na^2 + 3\,OH^2 = 4\,NaOH + MnO^2OH^2 + 2\,MnO^4Na.$

Natriummanganat. Dioxydhydrat. Permanganat.

Die Bildung von Permanganat erfolgt noch leichter, wenn dem Wasser Säuren zugesetzt werden. Am zweckmässigsten verwendet man Brom oder Chlor, um die Abscheidung des weniger wertvollen Mangansuperoxydhydrates oder Dioxydhydrates zu verhindern: $MnO^4Na^2 + Br = NaBr + MnO^4Na$. Doch mischen sich hierbei leicht Chloride und Chlorate oder entsprechende Bromverbindungen des Natriums oder Kaliums bei.

Darstellung. Man dampft 500 Teile kohlensäurefreie Kalilauge von 1.454 sp. Gew. mit 105 Teilen Kaliumchlorat rasch ein, indem man allmählich 182 Teile fein gemahlenen, mindestens 80procentigen Braunstein beifügt und die Masse nach dem Eintrocknen bis zu beginnender Erweichung erhitzt. Die erkaltete, dunkel graulichgrüne Masse wird gehörig zerkleinert, gemischt und nochmals geschmolzen, dann mit warmem Wasser ausgelaugt und zur Krystallisation befördert, nachdem sie noch mit Chlor oder Brom behandelt worden.

Die Kalilauge kann durch das billigere Ätznatron und das Kaliumchlorat durch Kaliumsalpeter ersetzt werden. Natriumnitrat gibt den Sauerstoff bei einer so niedrigen Temperatur

schon ab, dass die Oxydation des Braunsteins nicht vollständig erfolgt. An Stelle des letzteren können auch Abfälle von Manganoxyden dienen, welche bei der Chlorkalkbereitung (§ 104) erhalten werden. In dieser Weise verarbeitet man z. B. 70 Teile Natronlauge von 1.19 sp. Gew. und 1 Teil Kaliumsalpeter mit 6 Teilen Braunstein. Das sehr zerfliessliche übermangansaure Natrium kann nicht gut in Krystallform erhalten werden; man stellt aus seiner Auflösung das Kaliumsalz durch Umsetzung mit Kaliumsulfat her.

Die Auflösungen des übermangansauren Kaliums müssen durch eine nicht oxydationsfähige Substanz, z. B. Schiessbaumwolle, Amiant oder Glaswolle filtrirt werden.

Zusammensetzung.	Mn	55	34.8
	4 O	64	40.5
	K	39	24.7
	MnO^4K	158	100.0

Eigenschaften. Das Permanganat wird in ansehnlichen Prismen des rhombischen Systems, von 2.71 sp. Gew. erhalten, deren Formen mit denjenigen des Kaliumperchlorates (§ 87, S. 324) übereinstimmen.

In frischem Zustande erscheint die fast schwarze Oberfläche des Permanganates im auffallenden Lichte metallisch glänzend grün, später stahlblau; auf Porzellan zerrieben, gibt es ein in dünnster Schicht schön lilafarbenes Pulver. Bei dem geringsten Zutritte von Staub büssen die Krystalle ihren Glanz ein, was durch das Licht noch mehr begünstigt zu werden scheint.

Mit wenig Wasser übergossen, liefert das Salz eine violette Lösung, das ungelöste Salz erscheint dabei dunkelgrün. Es schmeckt süss, dann unangenehm und anhaltend herbe; 1 ccm der Lösung in 1000 Teilen Wasser bietet eben noch deutlich den Geschmack dar. Das Salz löst sich in 16 Teilen Wasser bei 15°, in 3 bei 100°.

Die concentrirte Lösung ist blaurot, bei der Verdünnung mit Wasser mehr und mehr rein rot. Die Farben dieser Flüssigkeiten sind so reich, dass eine Schicht von 4 cm Dicke

bei nur 1/1000 Salzgehalt kaum durchsichtig zu nennen ist. An der Auflösung von 1 Teil Kaliumpermanganat in 500000 Teilen Wasser bemerkt man die schwach rötliche Färbung immer noch, wenn man von oben in eine 2 dm hohe Flüssigkeitssäule blickt. Verdünnte Lösungen werden allmählich braun, indem sich Hyperoxydhydrat bildet, aber nur sehr langsam ausscheidet. Betrachtet man durch das Spectroscop eine Auflösung des Kaliumpermanganates in 5000 Wasser in einer 1 cm dicken Schicht, so findet man Gelb und Grün ausgelöscht; nimmt man eine Auflösung mit nur 1/50000 Permanganat, so erblickt man im Gelb und Grün 5 ungleich dunkle, schwarze Streifen. Ein gewöhnliches Taschenspectroscop genügt zu dieser Beobachtung. Die Streifen verschwinden, sobald man die Permanganatlösung, z. B. durch Ätzlauge, in Manganat überführt. Die frische Auflösung des Permanganates in 50000 Wasser sieht so aus, wie eine angemessen verdünnte Auflösung von Jod in Schwefelkohlenstoff; diese letztere zeigt aber nicht jene schwarzen Absorptionsbänder im Spectrum.

Versetzt man eine Lösung von Kaliumpermanganat in 1000 Teilen Wasser mit Ätzlauge, so färbt sie sich anfangs aufs tiefste blauviolett und nimmt nach und nach erst grüne Farbe an, welche intensiver ist als die ursprüngliche violette; gleichzeitig fällt auch Hyperoxyd nieder. Diese Veränderung, welche auf der Bildung von Manganat beruht, tritt noch ein, wenn in 50000 Teilen der Auflösung nur noch 1 Teil Permanganat enthalten ist:

$$2\,MnO^4K + 2\,KOH = OH^2 + O + 2\,MnO^4K^2.$$

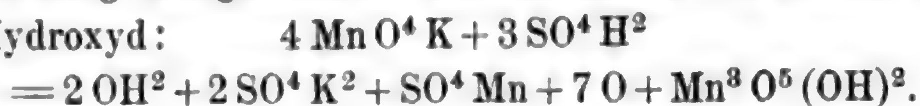
Die Reduction der Übermangansäure ist jedoch bei diesem Versuche durch die Gegenwart organischer Stoffe bedingt und findet nicht statt, wenn man die Ätzlauge mit frisch geglühtem Kali oder Natron herstellt; ebensowenig wird das Hypermanganat grün, wenn man Ammoniak zusetzt.

Wenn man Kaliumpermanganat und Kaliumhydroxyd in concentrirter Lösung kocht, bis die Sauerstoffentwickelung aufhört, so erhält man bei der Abkühlung pulveriges Manganat, welches man aus verdünnter Kalilauge umkrystallisiren kann.

Die schwärzlichen Krystalle des Manganates verlieren an der Luft ihren Glanz und laufen grün an. Sie stimmen in ihrer Form mit dem Kaliumsulfat überein.

Mit concentrirter Phosphorsäure von 1.824 sp. Gew. entwickelt das Kaliumpermanganat Ozon und löst sich in der Kälte sehr langsam zu einer braungrünen, bei Wasserzusatz roten Flüssigkeit. Trägt man gepulvertes, chlorfreies Kaliumpermanganat in Schwefelsäure von 1.845 sp. Gew., so senken sich aus der grünen Lösung der Übermangansäure (Permangansäure) rotbraune Tropfen des Anhydrids Mn^2O^7 zu Boden, welche selbst bei — 20⁰ noch flüssig bleiben, aber fortwährend ozonisirten Sauerstoff ausgeben. An der Luft zieht das Anhydrid Wasser an und geht in die ebensowenig beständige Permangansäure MnO^4H über, deren violette Lösung durch die Sauerstoffblasen an die Wände gespritzt wird, wenn man Wassertröpfchen vorsichtig zu der grünen Schwefelsäurelösung des Anhydrids oder zu diesem selbst treten lässt. Gleichzeitig entwickelt sich ein widerwärtiger, zum Husten reizender, süsslicher Geruch. Bei grösseren Mengen treten leicht gefährliche Verpuffungen ein, namentlich wirken Gemenge von Kaliumpermanganat und concentrirter Schwefelsäure auf die meisten organischen Substanzen mit äusserster Heftigkeit und entzünden viele derselben. Aus ihrem Baryumsalze in concentrirter wässiger Lösung durch mässig verdünnte Phosphorsäure oder Schwefelsäure in der Kälte abgeschieden, bildet die Permangansäure eine rote, blau schimmernde Flüssigkeit von herbem, süsslichem Geschmacke. Schon gelinde Erwärmung oder Belichtung genügen, um daraus unter Sauerstoffentwickelung das Hydroxyd, $Mn^3O^5(OH)^2$ oder $(MnO^2)^3OH^2$, abzuscheiden.

Bei Verdünnung der Lösung des Permanganates in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser entsteht unter Sauerstoffentwickelung Manganosulfat und schwarzes, zu Boden sinkendes Hydroxyd:



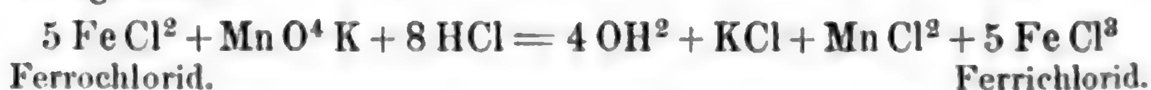
$$4\,MnO^4K + 3\,SO^4H^2 = 2\,OH^2 + 2\,SO^4K^2 + SO^4Mn + 7\,O + Mn^3O^5(OH)^2.$$

Auf nassem wie auf trockenem Wege tritt das Kaliumpermanganat sehr leicht, oft unter lebhafter Wärmeentwickelung, Sauerstoff an oxydirbare organische und anorganische Substanzen ab. Sogar Quecksilber wird beim Schütteln mit concentrirter Lösung des Salzes oxydirt; schon in der Kälte bildet sich Hyperoxydhydrat und Manganat, schliesslich wird alles Mangan in Form des erstern abgeschieden und das farblose Filtrat enthält ausser Kali nur äusserst geringe Spuren Quecksilber. Zink vermag merkwürdigerweise diese Reduction des Permanganates nicht zu bewirken, sofern nicht Schwefelsäure zugegeben wird.

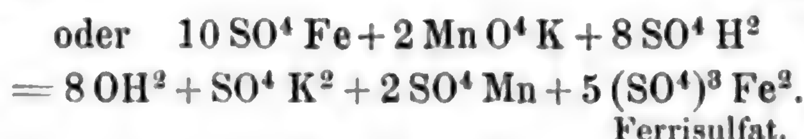
Durch Schwefelwasserstoff wird alles Mangan als Hyperoxydhydrat, gemengt mit Schwefel, abgeschieden.

Auf den oxydirenden Wirkungen beruht der Wert des Permanganates auch da, wo es darauf ankommt, schädliche Organismen rasch zu zerstören und mancherlei üble Gerüche zu beseitigen; in vielen Fällen ist es wegen seiner Geruchlosigkeit dem Chlor vorzuziehen, sogar durch dasselbe nicht zu ersetzen.

Diejenigen Dienste, welche das Kaliumpermanganat in der Massanalyse leistet, beruhen ebenfalls auf seiner oxydirenden Wirkung. Ferrosalze werden z. B. augenblicklich in Ferrisalze übergeführt:



$$\underset{\text{Ferrochlorid.}}{5\,FeCl^2} + MnO^4K + 8\,HCl = 4\,OH^2 + KCl + MnCl^2 + \underset{\text{Ferrichlorid.}}{5\,FeCl^3}$$



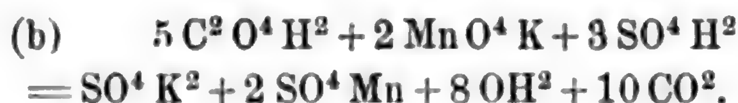
$$\text{oder} \quad 10\,SO^4Fe + 2\,MnO^4K + 8\,SO^4H^2$$
$$= 8\,OH^2 + SO^4K^2 + 2\,SO^4Mn + \underset{\text{Ferrisulfat.}}{5\,(SO^4)^3Fe^2}.$$

Weder Schwefelsäure noch Salzsäure greifen in solcher Verdünnung, wie sie bei volumetrischen Analysen vorkommt, die Übermangansäure sofort an; concentrirte Salzsäure allerdings gibt zu Chlorentwickelung Anlass:

$$MnO^4K + 8\,HCl = 4\,OH^2 + KCl + MnCl^2 + 5\,Cl.$$

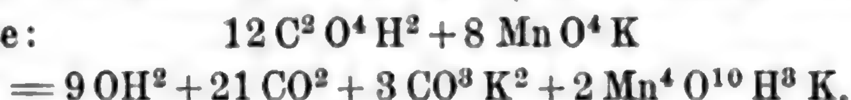
Der so sehr leicht zu beobachtende Punct, wo die Entfärbung der Permanganatlösung *(Chamäleonlösung)* aufhört, gibt daher das Mass des Ferrosalzes, welches in Wirksamkeit ge-

treten war. Hierbei ist die Abwesenheit organischer Körper Bedingung; auch lässt sich die Permanganatlösung nur in diesem Falle aufbewahren. Anderseits wird gerade die Wirkung des Permanganates auf organische Stoffe zu analytischen Zwecken verwendet, so z. B. sein Verhalten zu Oxalsäure, welche durch die Übermangansäure zu Wasser und Kohlendioxyd oxydirt wird:



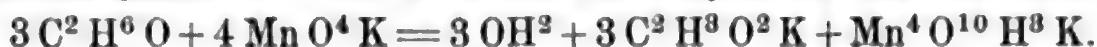
$$(b) \qquad 5\,C^2O^4H^2 + 2\,MnO^4K + 3\,SO^4H^2$$
$$= SO^4K^2 + 2\,SO^4Mn + 8\,OH^2 + 10\,CO^2.$$

Hiernach sind 5 Mol. *Oxalsäure* ($C^2H^2O^4 + 2\,OH^2$), d. h. 5.126 = 630 Teile erforderlich, um 2 Mol. = 2.158 = 316 Teile Kaliumpermanganat zu entfärben, sofern die Reaction unter Mitwirkung einer andern Säure, z. B. Schwefelsäure, verläuft. Ist dieses nicht der Fall, so entstehen auch andere Producte:



$$12\,C^2O^4H^2 + 8\,MnO^4K$$
$$= 9\,OH^2 + 21\,CO^2 + 3\,CO^3K^2 + 2\,Mn^4O^{10}H^3K.$$

Die Abscheidung der letzteren Verbindung tritt sehr gewöhnlich bei der Behandlung organischer Stoffe mit Kaliumpermanganat ein. So auch bei der Oxydation des Alcohols:



$$3\,C^2H^6O + 4\,MnO^4K = 3\,OH^2 + 3\,C^2H^3O^2K + Mn^4O^{10}H^3K.$$

Die reine Lösung des Kaliumpermanganates kann ohne Veränderung aufbewahrt und gekocht werden, selbst geringe Mengen von Alkalien wirken nur bei Anwesenheit organischer Stoffe zersetzend. Aber concentrirte Alkalien bewirken die Bildung von grünem Manganat unter Entwickelung von Sauerstoff (oben, S. 400).

Bei Oxydationen, welche man mit Hülfe des Permanganates ausführt, muss daher immer beachtet werden, ob die Flüssigkeit, in welcher die Reaction vor sich geht, sauer, alkalisch oder neutral ist.

Bei 240° liefert das Kaliumpermanganat, ohne zu schmelzen, durch Peroxyd schwarz gefärbte Flocken von Manganat, welche durch die gleichzeitige Sauerstoffentwickelung weit herumgeschleudert werden: $2\,MnO^4K = MnO^4K^2 + MnO^2 + 2\,O$.

Mit äusserst wenig Wasser befeuchtet, geben die Flocken eine grüne, mit etwas mehr Wasser eine blaue Lösung und

mit viel Wasser tritt die oben, S. 398, in Gleichung (a) vorgeführte Bildung von Permanganat ein.

Glüht man das letztere im bedeckten Tiegel stärker, so bleibt ein dunkelbrauner, pulveriger Rückstand, 84.8 pC betragend, welcher als Salz einer nicht für sich bestehenden Säure, $Mn^2 O^5 H^2$, aufgefasst werden mag:

$$2 Mn O^4 K = 3 O + Mn^2 O^5 K^2.$$

Mit Wasser übergossen, zerfällt derselbe in Kaliumhydroxyd und Kaliummanganit:

$$5 Mn^2 O^5 K^2 + 3 OH^2 = 6 KOH + 2 Mn^5 O^{11} K^2.$$

Die dem letzteren zugehörige Säure $Mn^5 O^{11} H^2$ ist nicht darstellbar; ihre Beziehung zum Peroxyd, $Mn O^2$, ist einleuchtend.

Prüfung. Gut ausgebildete, trockene Krystalle des Salzes können nicht leicht fremde Substanzen enthalten; ihre Lösung in 1000 Teilen Wasser darf befeuchtetes Lackmuspapier nicht verändern. Die beste Bürgschaft für richtige Beschaffenheit gibt die Prüfung vermittelst Oxalsäure nach der Gleichung (b). Man löst 0.63 g krystallisirter Oxalsäure in verdünnter Schwefelsäure zu 1 Liter und anderseits 0.316 g Kaliumpermanganat in Wasser, gleichfalls zu 1 Liter. 1 Cubikcentimeter der letzteren Auflösung darf nicht weniger als 1 ccm Oxalsäurelösung erfordern, um entfärbt zu werden. Diese Flüssigkeit dient weiter zur Prüfung auf Salzsäure und Salpetersäure. Eine andere Probe der Permanganatlösung kocht man mit Ammoniak, bis alles Mangan als Hyperoxydhydrat abgeschieden ist; das farblose, nunmehr Salpetersäure enthaltende Filtrat kann auf Schwefelsäure geprüft werden.

Geschichte. Braunstein wurde schon 1659 von GLAUBER, 1740 von POTT, mit Salpeter geschmolzen; SCHEELE hob 1774 die bei der Behandlung der geglühten Masse mit Wasser auftretenden Farbenveränderungen noch bestimmter hervor als seine Vorgänger und bezeichnete dieselbe, d. h. das Manganat, als *Chamaeleon minerale*, welche Benennung man damals auch andern anorganischen Substanzen beilegte, die auffallendes Farbenspiel darboten. Jetzt versteht man darunter gewöhnlich das Kaliumpermanganat. CHEVILLOT & EDWARDS schlossen

1818, dass der Vorgang beim Schmelzen auf Sauerstoffaufnahme beruhe, FORCHHAMMER unterschied 1820 Mangansäure und Übermangansäure. MITSCHERLICH stellte 1830 die Zusammensetzung beider und auch des Kaliumpermanganates fest. Der Londoner Techniker CONDY bereitete letzteres zuerst, ungefähr seit 1861, fabrikmässig, nachdem A. W. HOFMANN es 1859 zu Desinfectionszwecken empfohlen hatte.

X. Calciumsalze.

§ 104. Chlorkalk. — Calcium hypochlorosum.

Darstellung. Man löscht 10 Teile guten Ätzkalk mit 3 Teilen Wasser, breitet das Calciumhydroxyd in lockeren, ungefähr 7 cm mächtigen Schichten aus und leitet Chlor dazu. Dieses wird sehr gewöhnlich aus Salzsäure gewonnen, die man mit Manganhyperoxyd behandelt. Hierzu können auch geringere Braunsteinsorten verwendet werden, selbst solche, die wenig mehr als die Hälfte MnO^2 enthalten, und ebensogut dient der in angegebener Weise, S. 407, dargestellte Niederschlag MnO^3Ca.

Die Zersetzung wird in Trögen vorgenommen, welche aus Sandsteinplatten zusammengefügt sind, die man vorher mit heissem Teer tränkt, oder in Krügen aus gebranntem Thon. Directe Feuerung ist nicht erforderlich, da die Einwirkung anfangs ohne weiteres rasch genug verläuft und allmählich erst durch Einleitung von Dampf beschleunigt werden muss.

Auch die S. 126 und S. 294 erwähnten Oxychloride des Magnesiums können zur Entwickelung von Chlor herbeigezogen werden.

Das Chlor gelangt durch Röhren aus Blei oder Thon in Kammern aus Sandstein oder Backstein, welche ganz einfach oder mehrfächerig angelegt sind und eine Schicht Kalkhydrat enthalten. Die Wärmeentwickelung muss durch entsprechend bemessene Zufuhr des Chlors so eingeschränkt werden, dass die Temperatur der Kammer nicht über 25° steigt; der Winter ist daher für diese Industrie günstiger. Das Chlor muss in möglichster Reinheit, namentlich frei von Salzsäure und nicht allzufeucht, zur Anwendung kommen; auch Kohlensäure ist schädlich, weil sie aus dem Chlorkalk Chlor zu verdrängen vermag. Die Verpackung darf erst vorgenommen werden, nachdem der Chlorkalk gehörig gemischt und auf weniger als 20° abgekühlt worden ist. Denn nicht nur fällt die Ware bei verschiedener Temperatur der Chlorkammern verschieden, z. B. in der Kälte körniger, trockener, aus, sondern es liegt auch in der Natur der Sache, dass die oberflächlichen Schichten vollständiger gesättigt sind, als die innersten Teile des Kalkes, daher denn bei der Mischung nachträglich noch eine Erwärmung der Masse eintreten kann, welche bei sofortiger fester Packung verderblich werden müsste.

Da sich die Zusammensetzung des Chlorkalks am besten durch die Formel $CaOCl^2 + OH^2$ ausdrücken lässt, so wird die Darstellung desselben durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\underset{\text{Hydroxyd.}}{2\,Ca(OH)^2} + 4\,Cl = 2\,OH^2 + CaCl^2 + \underset{\text{Hypochlorit.}}{(ClO)^2Ca}.$$

Die letzteren drei Gruppen zusammengenommen würden 2 Mol. Chlorkalk darstellen; es bleibt noch unentschieden, ob sie als eine Verbindung $Ca\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown OCl\end{matrix} + OH^2$ aufzufassen sind oder ob im Chlorkalk in der That Hypochlorit, unterchlorigsaures Calcium, vorhanden ist. Letztere Verbindung lässt sich darstellen, indem man Chlorkalklösung über Schwefelsäure concentrirt; die Krystalle des Hypochlorites, $(ClO)^2Ca + 4\,OH^2$, sind aber nicht haltbar.

Fährt man bei der Darstellung des Chlorkalkes, nachdem derselbe seine richtige Beschaffenheit angenommen hat, mit der Zufuhr von Chlor fort, so gelingt es nicht, das Calciumhydroxyd weiter in Hypochlorit oder in $CaOCl^2$ zu verwandeln, im Gegenteil zeigt sich bald eine Abnahme des Gehaltes an activem Chlor im Präparate, auch wenn die Temperatur möglichst niedrig gehalten wird.

Aus Strontiumhydroxyd lässt sich die dem Chlorkalke entsprechende Verbindung ebenfalls herstellen, kaum aber aus Baryumhydroxyd, und die Hydroxyde des Magnesiums und des Lithiums geben keine derartigen Bleichpräparate. Ebensowenig verbinden sich Brom oder Jod mit Kalk in derart wie das Chlor.

Die grösste Menge Chlorkalk, nämlich über 10 Millionen Kilogramm jährlich, wird in England dargestellt. Das hierbei erhaltene Manganochlorid $MnCl^2$ wird seit 1870 nach dem *Regenerationsverfahren* WELDON's immer wieder zu gute gemacht, indem man aus der Flüssigkeit zunächst vermittelst Kreide das Ferrihydroxyd abscheidet und hernach durch Kalkmilch Manganohydroxyd, $Mn(OH)^2$, fällt, welches schon freiwillig Sauerstoff aufnimmt und in der Wärme, bei Überschuss von Kalk einem kräftigen Luftstrome ausgesetzt, den schwarzen Niederschlag MnO^3Ca liefert. Dieser entwickelt mit Salzsäure wieder soviel Chlor, wie das seinem Mangangehalte entsprechende Hyperoxyd:

$$MnO^3Ca + 6\,HCl = 3\,OH^2 + CaCl^2 + MnCl^2 + 2\,Cl.$$

Dadurch wird es möglich, stets fort im wesentlichen dieselbe Menge Mangan zur Übertragung des Sauerstoffes an den Wasserstoff der Salzsäure zu verwenden.

Selbst die nach obiger Gleichung durch Calcium gebundene Menge Chlor lässt sich nach einem andern Verfahren zum Teil wiedergewinnen, wenn man Magnesia statt Kalk anwendet, indem das Chlormagnesium mit Wasserdampf Salzsäure liefert.

Zusammensetzung. Ist obige Formel der richtige Ausdruck für dieselbe, so folgen daraus nachstehende Zahlen:

2 Cl	71	48.9
O	16	11.0
Ca	40	27.6
OH^2	18	12.5
$Cl - Ca - OCl + OH^2$	145	100.0

In vorzüglichstem, frischem Chlorkalke findet man von *activem* Chlor, welches durch Säuren freigemacht werden kann, höchstens 43 pC. Das in Chlorcalcium übergegangene Chlor wird durch Säuren nicht als solches abgeschieden. Ferner liefert der Chlorkalk bis 43 pC Calciumoxyd und ungefähr 11.5 pC Wasser.

Chlorcalcium, das im Weingeist leicht löslich ist, kann aus frischem Chlorkalk durch denselben nicht ausgezogen werden. Wasser ist wesentlicher Bestandteil des Chlorkalkes, auch gibt Chlor mit Calciumoxyd bei Ausschluss von Wasser keinen Chlorkalk.

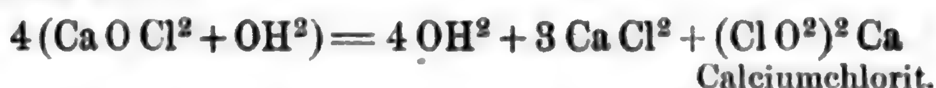
In trockenem, mit Chlor gesättigtem Chlorkalke ist auch Ca O nicht anzunehmen, insofern der erstere aus Salmiak kein Ammoniak frei macht; dieses erfolgt erst unter heftiger Zersetzung, nachdem man Wasser zugegeben hat. Behandelt man Chlorkalk mit wässerigem Ammoniak, so wird ein Teil des Chlors zur Bildung von Salmiak verwendet; bei Siedetemperatur wird das Ammoniak teilweise zu Wasser oxydirt, während Stickstoff entweicht.

Immerhin ist die Formel $Ca O Cl^2$ nicht als endgültig bewiesen zu betrachten.

Eigenschaften. Guter Chlorkalk ist ein weisses, amorphes, trockenes Pulver von alkalischer Reaction und schrumpfendem Geschmacke; sein Geruch erinnert mehr an unterchlorige Säure als an Chlor. Mit wenig Wasser angerieben, erwärmt er sich und schwillt zu microscopischen Nadeln (von Hypochlorit) an. Chlorkalk ist unter allen Umständen sehr zu Veränderungen geneigt und nicht lange haltbar. An der Luft wird er feucht

und zerfliesst unter Bildung von Chlorcalcium und Carbonat und Abgabe von Sauerstoff. Im Sommer, und zwar meist bei Gewittern, kommen öfters explosive Zersetzungen des Chlorkalks vor; organische Stoffe, wie z. B. staubförmige Abfälle von Holz, können, selbst in geringster Menge beigemischt, solchen Schaden herbeiführen.

Im Sonnenscheine geht ein Teil des Chlorkalks in chlorigsaures Calcium (Chlorit) und Chlorid über und zugleich wird Sauerstoff frei:



$$4(CaOCl^2 + OH^2) = 4\,OH^2 + 3\,CaCl^2 + (ClO^2)^2Ca$$

Calciumchlorit.

$$\text{und} \quad CaOCl^2OH^2 = OH^2 + CaCl^2 + O.$$

Bis gegen 90° erwärmt, liefert der Chlorkalk je nach seinem Gehalte und je nach der Temperatur Calciumchlorat, $(ClO^3)^2Ca$, Chlorcalcium, in höherer Temperatur durch Zersetzung des Chlorates Sauerstoff, auch wohl Chlor; nach dem Glühen bleibt ein Gemenge von CaO und $CaCl^2$.

Kaltes Wasser nimmt aus dem Chlorkalke zunächst Chlorcalcium, dann Unterchlorigsäuresalz auf:

$$2(CaOCl^2 + OH^2) = 2\,OH^2 + CaCl^2 + (ClO)^2Ca.$$

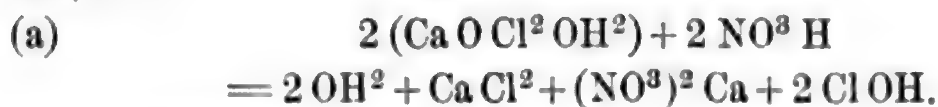
Selbst wenn man grosse Mengen Wasser anwendet, so bleibt auch beim besten Chlorkalke immer sehr viel Calciumhydroxyd zurück.

In der wässerigen Auflösung des Chlorkalkes bildet sich sogar bei Siedehitze nur wenig Chlorat; wenn man aber Chlor in die Auflösung einleitet, so beginnt die Bildung von chlorsaurem Calcium (§ 87, S. 322) schon bei 15° und schreitet von 40° ab sehr rasch, ohne Entwickelung von Sauerstoff, fort.

In Berührung mit Cobaltoxyd, Eisenoxyd, Kupferoxyd, Manganhyperoxyd, wird wässerige, erwärmte Chlorkalklösung völlig zersetzt und gibt reichlich Sauerstoff aus.

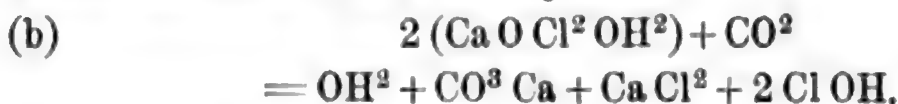
Wenn man solche Säuren, die vom Chlor nicht angegriffen werden, unter Vermeidung eines Überschusses der ersteren, in verdünnter, kalter Lösung mit trockenem oder auf-

gelöstem Chlorkalke zusammenbringt, so wird unterchlorige Säure frei, z. B.:



(a) $$2\,(Ca\,O\,Cl^2\,OH^2) + 2\,NO^3\,H$$
$$= 2\,OH^2 + Ca\,Cl^2 + (NO^3)^2\,Ca + 2\,Cl\,OH.$$

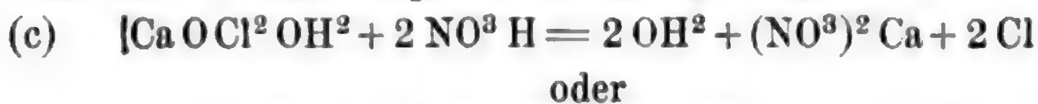
Dieselbe Zersetzung wird auch allmählich schon durch die Kohlensäure der Luft herbeigeführt:



(b) $$2\,(Ca\,O\,Cl^2\,OH^2) + CO^2$$
$$= OH^2 + CO^3\,Ca + Ca\,Cl^2 + 2\,Cl\,OH.$$

Nur die Hälfte des im Chlorkalke enthaltenen Chlors wird zur Bildung von unterchloriger Säure verwendet. Letztere dunstet ab und zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem auch wohl die weit beständigere Chlorsäure, $Cl\,O^3\,H$, auftritt.

Lässt man statt der in den beiden Gleichungen (a) und (b) ausgedrückten Menge Säure doppelt soviel einwirken, so erhält man nicht unterchlorige Säure, sondern Chlor:



(c) $$Ca\,O\,Cl^2\,OH^2 + 2\,NO^3\,H = 2\,OH^2 + (NO^3)^2\,Ca + 2\,Cl$$

oder

(d) $$Ca\,O\,Cl^2\,OH^2 + SO^4\,H^2 = 2\,OH^2 + SO^4\,Ca + 2\,Cl.$$

Die Anwendung des Chlorkalkes beruht auf der Leichtigkeit, mit welcher er zur Entwickelung von Chlor gebracht werden kann; er stellt die transportfähige Form jenes Elementes dar, deren Haltbarkeit allerdings beschränkt, aber doch grösser ist, als z. B. die des Chlorwassers.

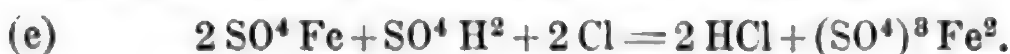
Die wässerige Lösung des Chlorkalkes zeigt, vom Calciumgehalte abgesehen, die bei Natriumhypochlorit (§ 67) angegebenen Reactionen.

Prüfung. Wenn auch der Chlorkalk in reinster Form vielleicht der Formel $Ca\,O\,Cl^2\,OH^2$ entspricht, so stellt doch die Handelsware ein wechselndes Gemenge jener Verbindung mit Calciumhydroxyd dar, welches fortwährend weiteren Veränderungen unterliegt. Der Wert des Präparates beruht nur auf der Menge Chlor, welche es bei der Zersetzung mit Säuren nach den Gleichungen (c) und (d) auszugeben imstande ist. Es ist daher bei den Processen, zu denen Chorkalk herbei-

gezogen werden muss, notwendig, seinen Wirkungswert festzustellen.

Die Bestimmung desselben kann in mannigfaltiger Weise durch massanalytische Methoden geschehen; alle gründen sich auf die oxydirende Wirkung des Chlorkalkes.

Eisenvitriol wird z. B. bei Gegenwart von Schwefelsäure in Ferrisulfat umgewandelt, indem Chlor auftritt:



(e) $$2\,SO^4\,Fe + SO^4\,H^2 + 2\,Cl = 2\,HCl + (SO^4)^3\,Fe^2.$$

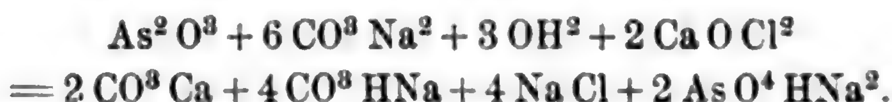
2 Mol. Eisenvitriol, mit Berücksichtigung des Krystallwassers = 556 Gewichtsteile, setzen also 71 Gewichtsteile Chlor voraus. Würde eine Sorte Chlorkalk z. B. 25 pC Chlor auszugeben imstande sein, so genügen 4 . 71 = 284 Teile der Ware, um alles Ferrosalz in Ferrisalz überzuführen. Man reibt diese Menge des zu prüfenden Chlorkalkes mit Wasser an, bringt verdünnte Schwefelsäure mit 556 Teilen oxydfreien Eisenvitriols in eine Flasche, giesst den Chlorkalkbrei dazu, verschliesst und schüttelt. Nach einiger Zeit öffnet man und findet zunächst schon die Mischung nach Chlor riechend, wenn der Chlorkalk mehr als 25 pC Chlor abgegeben hatte. Dann zeigt sich auch das Filtrat, aus welchem man das Chlor zuerst verjagt, frei von Ferrosalz, wird also durch Ferridcyankalium nicht gefällt und durch Chamäleonlösung (S. 402) bleibend rot gefärbt. War die zu prüfende Chlorkalksorte geringhaltiger, so ist noch Ferrosalz (Vitriol) unverändert übrig geblieben und dessen Bestimmung vermittelst Kaliumpermanganat nach den Regeln der volumetrischen Analyse leicht ausführbar.

Da es für pharmaceutische Zwecke meistens darauf ankommt, einen Chlorkalk zu haben, der nicht weniger als 25 pC Chlor enthält, so kann die obige Prüfung ohne weiteres genügen. Man beginnt damit, eine gute Durchschnittsprobe der Ware herzustellen und wägt von derselben z. B. 5.68 g ab, welche 11.12 g Eisenvitriol entsprechen und ferner 1.96 g Schwefelsäure, $SO^4\,H^2$, erfordern; diese letzteren sind in 12 g verdünnter Schwefelsäure von 1.114 sp. Gew. enthalten. Er-

weist sich das Filtrat nach der Zersetzung frei von Ferrosalz, so ist der Chlorkalk in obigem Sinne zulässig, weil mindestens 25 pC Chlor gebend.

Ein anderes Verfahren gründet sich darauf, dass man den Chlorkalk mit 30 Teilen Wasser anreibt, überschüssiges Jodkalium zersetzt und durch Salzsäure das Chlor frei macht, wodurch sofort eine entsprechende Menge Jod abgeschieden wird. Diese wird mit *Natriumthiosulfat* gemessen, dessen titrirte Auflösung man zufliessen lässt, bis Entfärbung eintritt, welche auf der oben, § 71, S. 260, angegebenen Bildung von Natriumtetrathionat und Jodnatrium beruht.

Die in der Technik gebräuchlichste Bestimmung des Chlorkalkes stützt sich darauf, dass *Arsentrioxyd* in Sodalösung durch denselben zu Arsensäure-Salz oxydirt wird:



$$As^2O^3 + 6\,CO^3Na^2 + 3\,OH^2 + 2\,CaOCl^2$$
$$= 2\,CO^3Ca + 4\,CO^3HNa + 4\,NaCl + 2\,AsO^4HNa^2.$$

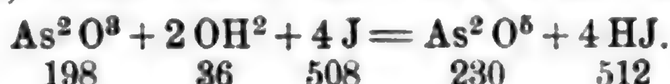
Nach diesem von Penot angegebenen Verfahren wird Zehntelnormallösung der arsenigen Säure hergestellt, indem man 4.95 g des Oxydes As^2O^3 mit 24 g Soda und 200 ccm Wasser kocht und die klare Auflösung (Natriumarsenit) nach dem Erkalten auf 1 Liter verdünnt.

Diese Arsenitlösung geht nach obiger Gleichung auf Zusatz von Chlorkalk in Arsensäuresalz, Arsenat, über. Man setzt einer gewogenen Menge der Ware die Arsenitlösung zu, bis diese in einigem Überschusse vorhanden ist, was vermittelst eines Papierstreifens erkannt wird, der mit Jodkalium und Stärkekleister getränkt ist. Lässt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Mischung auf das Papier fallen, so entsteht ein blauer Fleck von Jodstärke, solange noch Chlorkalk vorhanden ist. Derselbe ist vollständig zersetzt, wenn sich kein solcher Fleck mehr hervorrufen lässt. Es kommt nun noch darauf an, den Überschuss an Arsenit, der vom Chlorkalk nicht mehr oxydirt wurde, zu messen.

Man gibt Stärkelösung und eine titrirte Auflösung von Jod in Jodkalium zu, wodurch das Arsenit in Arsenat und

das Jod in Jodwasserstoff und Jodid übergeführt wird:

$$As(ONa)^3 + OH^2 + 2J = AsO^4HNa^2 + HJ + NaJ \quad \text{oder}$$



$$\underset{198}{As^2O^3} + \underset{36}{2OH^2} + \underset{508}{4J} = \underset{230}{As^2O^5} + \underset{512}{4HJ}.$$

Indem man Überschuss von Natriumcarbonat anwendet, tritt nicht freie Jodwasserstoffsäure auf; die Oxydation des As^2O^3 geht viel besser in alkalischer Lösung vor sich.

4 Atome Jod entsprechen hiernach 1 Mol. = 198 Arsentrioxyd, 1 Atom Jod also 49.5, d. h. 1 Liter Normal-Jodlösung (127 g im Liter) oxydirt 49.5 g As^2O^3. Da man aber zweckmässiger mit Zehntel-Jodlösung (12.7 g Jod im Liter) arbeitet, so nimmt man das oben vorgeschriebene Gewicht von 4.95 g As^2O^3.

Nachdem alles Arsenit in Arsenat übergeführt ist, bringt der erste Tropfen Jodlösung, welcher ferner zugesetzt wird, wieder einen bleibenden blauen Fleck hervor. Insofern man im Anfange die Zehntel-Normallösung des As^2O^3 gemessen hatte, und nachher ebenso mit Hülfe der Zehntel-Jodlösung den übrig gebliebenen Teil der Arsenitlösung ermittelt hat, kennt man die Anzahl der ccm Arsenitlösung, welche durch den Chlorkalk oxydirt worden sind, und berechnet hieraus den Gehalt der Ware. Jedes ccm der Arsenitlösung zeigt 0.03625 g Chlorkalk an, indem die in 2 Mol. desselben enthaltenen 4 Atome Chlor so wirken, wie die 4 Atome Jod, d. h. 1 Mol. As^2O^3 oxydiren.

Geschichte. Die bleichende Wirkung des Chlors, 1774 zuerst von SCHEELE hervorgehoben, wurde 1785 von BERTHOLLET im grossen verwertet, und seit 1789 werden in Paris Unterchlorigsäure-Salze der Alkalien zum Bleichen verwendet (siehe Chlornatron § 67). In England ersetzte man das Kali und Natron durch Kalk und Baryt; 1799 errichtete TENNANT zu Darnley bei Glasgow die erste Chlorkalkfabrik.

§ 105. Gyps. — Calcium sulfuricum.

Vorkommen. Calciumsulfat findet sich sowohl als *Gyps*, wie auch wasserfrei als *Anhydrit* sehr häufig in grossen, derben, faserigen oder krystallinischen Massen in den verschiedensten geologischen Formationen und tritt auch in isolirten, gut ausgebildeten Krystallen auf. Da das wasserfreie Sulfat sehr geneigt ist, Wasser aufzunehmen, so sind die Ablagerungen von Gyps weit häufiger und viel umfangreicher; sie bieten sehr verschiedene Stufen der Reinheit dar. Feinkörniger, schön durchscheinender Gyps wird als *Alabaster* zu Kunstwerken verwendet, grossblätterig und vollkommen durchsichtig heisst er *Fraueneis* oder *Marienglas*. Die Krystalle des Gypses gehören in grosser Abwechslung der Formen dem monoklinen System an; reinste Krystalle zeigen ein sp. Gew. von 2.32 bei 0°. In betreff der Härte hält der Gyps die Mitte zwischen Talk und Steinsalz.

Der Anhydrit, auch *Karstenit* genannt, findet sich weniger häufig in gut ausgebildeten Krystallen des rhombischen Systems von nahezu 3 sp. Gew. und einer Härte, welche der des Flussspates nahe kommt; dagegen werden viele Salzlager von oft sehr dünnen „Schnüren" krystallinischen Anhydrits durchsetzt oder mächtige Stöcke und Schichten desselben wechseln mit Steinsalz ab. An andern Stellen, z. B. in den Stassfurter Abraumsalzen, kommt Calciumsulfat im *Polyhalit*

$$(SO^4 Ca)^2 + SO^4 Mg + SO^4 K^2 + 2\, OH^2$$

und im *Glauberit* $SO^4 Ca + SO^4 Na^2$ vor. In den höheren Regionen der Salzlager pflegt nicht mehr Anhydrit, sondern Gyps aufzutreten.

Sehr viele Gewässer enthalten Gyps und sind dadurch befähigt, auf Gesteine, besonders auf verwitternde Silicate der Alkalimetalle, weit stärker zersetzend einzuwirken, als reines Wasser.

Aus angemessen verdünnten Calciumsalzen werden durch Sulfate oder freie Schwefelsäure kleine Krystalle niedergeschlagen, aus concentrirteren Lösungen amorpher Gyps.

Darstellung. Für pharmaceutische Zwecke kommt hauptsächlich der entwässerte Gyps in Betracht. Die Technik stellt an denselben sehr verschiedene Anforderungen, welchen die wechselnde Beschaffenheit des in grossem Masstabe gebrannten Gypses entspricht.

Ein namentlich zu chirurgischer Verwendung dienliches Calciumsulfat wird daher besser erhalten, indem man möglichst reinen und fein gesiebten Gyps nur eben zu der Temperatur erhitzt, bei welcher er das Wasser bis auf einen geringen Rest abgibt. In ruhender Luft genügt dazu eine Temperatur von 150°, während die Entwässerung in einem Strome trockener Luft schon bei 90° bis 100° erfolgt. Das Brennen des Gypses lässt sich in einem offenen Kessel unter Umrühren ausführen; überschreitet man nicht 150°, so bleiben noch 4 bis 5 pC Wasser gebunden, aber das Product entspricht schon allen Anforderungen und büsst bei stärkerem Brennen sehr bald die Fähigkeit ein, mit Wasser rasch zu erstarren.

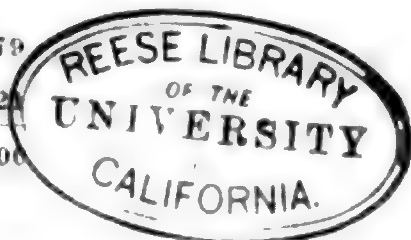
Zusammensetzung.							
SO^4	96	oder SO^3	80	58.8			
Ca	40	CaO	56	41.2			
SO^4Ca	136		136	100.0			

Wasserhaltig:		
SO^4Ca	136	79.1
$2OH^2$	36	20.9
$SO^4Ca.2OH^2$	172	100.0

Eigenschaften. Gebrannter, gesiebter Gyps ist ein leicht bewegliches, amorphes Pulver von 2.7 bis 2.8 sp. Gew., welches von 160° ab das möglicherweise noch vorhandene oder wieder aufgenommene Wasser verliert. Vor dem Lötrohre, nicht leicht in der einfachen Gasflamme, lässt sich das Calciumsulfat zu einer leuchtenden, nach dem Erkalten undurchsichtigen Masse von alkalischer Reaction schmelzen. Bei Luftabschluss mit Kohle, Kohlenoxydgas oder organischen Stoffen geglüht, liefert es Schwefelcalcium CaS.

Bei 100° gibt der Gyps gegen 14 pC Wasser ab; die Zusammensetzung des Rückstandes:

$2SO^4Ca$	272	93.79
OH^2	18	6.21
$S^2O^8Ca^2OH^2$	290	100.00



lässt in diesem das neutrale Salz einer vierbasischen Dischwefelsäure, $S^2O^8H^4$, erkennen; glänzende Fasern desselben entstehen, wenn Gyps mit Wasser auf 160° erhitzt wird, und manche Kesselsteine sind ebenso zusammengesetzt. Auch das primäre oder saure Calciumsalz, $S^2O^8H^2Ca$, kann dargestellt werden, indem man gepulverten Gyps bei 100° in Schwefelsäure von 1.84 sp. Gew. einrührt; aus der klar abgegossenen Auflösung krystallisiren in der Kälte microscopische Nadeln des zuletzt genannten Sulfates.

Der Gyps selbst kann auf jene Säure bezogen und als $S^2O^8Ca^2OH^2 + 3OH^2$ aufgefasst werden; erhitzt man ihn auf 120° oder höchstens auf 160°, so verliert er zwar alle 4 Mol. Wasser, bleibt aber immer noch $S^2O^8Ca^2$, nimmt daher sehr begierig wieder Wasser auf und erhärtet damit. Wird jedoch die Temperatur auf mehr als 160° erhöht, so zerfällt das Molecül in 2 Mol. SO^4Ca und diese verhalten sich nun dem Wasser gegenüber so wie der in der Natur vorkommende Anhydrit, welcher sich nur äusserst langsam Wasser aneignet, und zwar, ohne damit zu erhärten.

Das Verhalten des gebrannten Gypses zu Wasser ist daher sehr verschieden je nach dem Grade der Erhitzung, welcher er ausgesetzt worden war. Hatte diese 160° nicht überstiegen, so nimmt er unter nicht sehr starker Wärmeentwickelung rasch die fehlende Menge Wasser auf und erstarrt zu festem Hydrat, welches eine durchschnittlich 1 pC betragende Linear-Ausdehnung, das sogenannte „Treiben", erkennen lässt. Wird der gebrannte Gyps mit mehr als $^1/_5$ seines Gewichtes Wasser angerieben, so vermag er in sehr auffallender Weise, je nach der Art des Brennens, wechselnde Mengen desselben zu binden. Künstlich dargestelltes reines Calciumsulfat, bei möglichst niedriger Temperatur entwässert, bindet mit Leichtigkeit sein doppeltes Gewicht Wasser, aber kaum das dreifache. Das Wasser bildet anfangs mit dem zunächst entstehenden amorphen Hydrate einen Brei, welcher nach und nach von Kryställchen durchsetzt wird, die mit der noch übrigen Gypslösung, sofern nicht allzuviel Wasser genommen wurde, endlich eine feste Masse

liefern. Diese zeigt mit grosser Schärfe die Umrisse der Räume, in welchen die Erstarrung vor sich geht, und dient daher in der Kunst und Technik zum Abformen oder Abgiessen der verschiedensten Gegenstände. Weniger feine, oft Carbonat enthaltende Gypssorten werden mit Sand als Mörtel und Verputz gebraucht, mit Leimwasser angerührter feiner Gyps zu Stuccatur-Arbeiten, stark gebrannter Gyps auch als Zusatz zu Cementen.

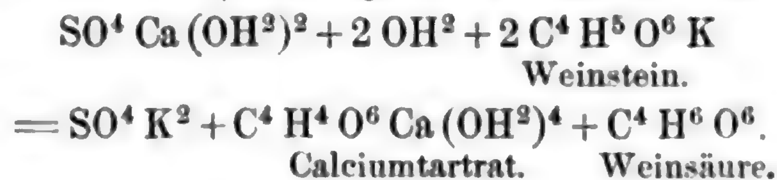
Die oben angedeuteten Eigenschaften des Gypses, welche ihn zu manchen Verwendungen geschickt machen, werden nicht entwickelt oder doch vermindert, wenn man ihn bei Temperaturen über 250° brennt. Alsdann erstarrt er mit Wasser erst nach Wochen zu einer etwas glänzenden, deutlich krystallinischen Masse, welche härter und dichter ist als Gypsguss, der mit schwach gebranntem Gypse erhalten wird. Man kann also je nach Bedarf das Erstarrungsvermögen des Gypses abändern, indem man ihn bei geeigneten Temperaturen entwässert. Ausserdem lässt sich die Erhärtung noch durch bestimmte Zusätze ebenfalls verlangsamen oder beschleunigen und die Härte erhöhen; in ersterem Sinne wirken z. B. Leim, Glycerin, Schleim der Eibischwurzel oder des Carrageens, Alaun, während sogar ungebrannter Gyps mit 3 bis 5 Teilen gesättigter Auflösung von Kaliumsulfat sehr rasch erstarrt, indem sich das Doppelsalz $SO^4 Ca + SO^4 K^2 + OH^2$ bildet. Dieses entsteht bei Anwendung von gebranntem Gyps augenblicklich; ähnlich wirkt Magnesiumsulfat. Andere Sulfate verlangsamen oder verhindern das Erstarren des Gypsbreies. Aus der Luft zieht der gebrannte Gyps ebenfalls allmählich des Krystallwasser an, zerfällt aber dabei vielmehr pulverig, als dass er die Erhärtung zeigte.

Das wasserhaltige Calciumsulfat bedarf bei Temperaturen zwischen 30 und 40° zur *Auflösung* 360 bis 370 Teile Wasser. Von kälterem sowohl als von heissem Wasser wird es in geringerer Menge aufgenommen; bei 0° sind 415, bei 99° ungefähr 450 Teile Wasser nötig, um 1 Teil $SO^4 Ca + 2 OH^2$ aufzulösen. Eine Lösung mit dem höchsten Gehalte

bildet sich nur bei anhaltendem Schütteln und längerer Digestion des Gypses mit Wasser; bei kürzerem Zusammenschütteln desselben mit wenig Wasser entstehen übersättigte Lösungen, welche nach dem Filtriren Gyps auskrystallisiren lassen. Beim Eindampfen von Gypslösungen scheiden sich Kryställchen des gewöhnlichen Salzes ab; nur unter höherem Drucke ist die Verbindung $(SO^4Ca)^2OH^2$ zu erhalten. Durch die Gegenwart von Salzen, welche unter Umsetzung leichter lösliche Verbindungen liefern können, wird die Löslichkeit des Gypses, namentlich in der Kälte, erhöht, so z. B. durch Chloride und Nitrate der Alkalimetalle und des Magnesiums, nicht so sehr durch Sulfate. Chlorcalcium vermindert die Löslichkeit des Calciumsulfates, auch in gesättigter Kaliumsulfatlösung ist Gyps weniger löslich, als in Wasser, weil sich das schon erwähnte Doppelsalz bildet, dem allerdings durch Auswaschen allmählich das Kaliumsulfat entzogen werden kann. Auffallend leicht löst sich der Gyps in schwach erwärmter, gesättigter Auflösung des Natriumthiosulfates, indem das Salz $SO^3SCa + 6OH^2$ sich schon im gleichen Gewichte Wasser aufzulösen vermag.

Sowohl Gyps als Strontiumsulfat, nicht aber Baryumsulfat, werden in Carbonate umgewandelt, wenn man sie mit Alkalicarbonaten, am besten Ammoniumcarbonat und Wasser digerirt; namentlich bei Siedehitze erfolgt die Umsetzung der ersteren vollständig.

Von practischer Wichtigkeit sind die Vorgänge, welche bei der Berührung des Gypses mit Tartraten eintreten. Die Hälfte der Weinsäure des Weinsteines z. B. wird gegen Schwefelsäure ausgetauscht, wenn man Gyps in den Wein einrührt, ein Verfahren („Plâtrage"), welches in Frankreich üblich ist:



$$SO^4Ca(OH^2)^2 + 2OH^2 + \underset{\text{Weinstein.}}{2C^4H^5O^6K}$$
$$= SO^4K^2 + \underset{\text{Calciumtartrat.}}{C^4H^4O^6Ca(OH^2)^4} + \underset{\text{Weinsäure.}}{C^4H^6O^6}.$$

Obwohl hierbei Weinsäure in Form des schwer löslichen Calciumsalzes beseitigt wird, bleibt doch die Acidität des

Weines dieselbe; nach wie vor wird sie durch 1 Mol. Weinsäure dargestellt. Teilweise Abstumpfung der Säure kann eintreten, wenn der Gyps, wie es häufig der Fall ist, Carbonat enthält. (Vergl. weiter Darstellung der Weinsäure, § 206, sowie § 83, S. 314.)

Digerirt man Weinstein und Gyps, in den obiger Gleichung entsprechenden Gewichtsmengen, mit ihrem 50fachen Gewichte Wasser während einiger Tage auf dem Wasserbade und schüttelt die klare Flüssigkeit mit Äther, so nimmt dieser Schwefelsäure auf, was in der Kälte nicht der Fall ist.

Auch die Anwendung des Gypses zur Düngung, besonders des Klees, beruht auf der zwischen demselben und Alkalisalzen der Ackerkrume eintretenden Wechselwirkung, wodurch die Verbreitung der Alkalien sehr erleichtert wird.

Prüfung. Wo es nur auf die Erhärtungsfähigkeit des Gypsbreies ankommt, werden 2 Raumteile des gebrannten Gypses mit 1 Raumteil Wasser angerührt, worauf die Erhärtung in einigen Minuten erfolgen muss. Zu manchen andern Zwecken ist es erforderlich, dass der Gyps frei von Carbonat und Schwefelcalcium sei; letzteres entsteht sehr leicht, wenn der Gyps beim Brennen mit dem Brennmaterial oder mit Kohlenoxyd in Berührung kommt, oder von vornherein unrein war.

Geschichte. Der Name Gypsos (*ἡ γύψος*) findet sich schon, offenbar für Calciumsulfat, aber auch wohl für Kreide, im IV. Jahrhundert vor Chr. bei THEOPHRAST. Die Veränderungen, welche der Gyps durch das Brennen erleidet, waren schon im Altertum aufgefallen und wurden mit denen verglichen, welche der Kalkstein unter gleichen Umständen erfährt, so dass man die Verwandtschaft beider Minerale schon damals ahnte. Doch wurde genauere Erkenntnis erst 1746 durch POTT angebahnt und MARGGRAF bewies 1750, dass der Gyps aus Schwefelsäure und Kalk bestehe, was schon 1711 beiläufig von ALLEN ausgesprochen worden war. Das Erhärten des Gypses mit Wasser erklärte erst LAVOISIER befriedigend.

Die Behandlung des Weines mit Gyps, auch wohl mit Calciumcarbonat, wurde schon im Altertume vorgenommen. Die damals für Gyps und andere glänzende Mineralien gebrauchte Bezeichnung *Selenites* oder *Selenitis* war bis zu Anfang unseres Jahrhunderts für Gyps nicht ungebräuchlich.

§ 106. Calciumphosphat. — Calcium phosphoricum.

Vorkommen. Calciumphosphat ist im Mineralreiche und in der organischen Natur sehr verbreitet. Es findet sich derb, mehr oder weniger rein als *Phosphorit* in manchen Gegenden in so grosser Menge, dass es als Düngemittel ausgebeutet wird. Der in Formen des hexagonalen Systems oft sehr gut krystallisirte *Apatit* ist basisches Calciumphosphat, $(PO^4)^6 Ca^9 + CaO$, in welchem CaO durch CaF^2 oder $CaCl^2$ vertreten sein kann.

Das Knochengerüste der Wirbeltiere ist aus anorganischen Stoffen aufgebaut, welche von 30 bis 40 pC organischer Substanz, hauptsächlich Knorpel, begleitet sind. Die ersteren pflegen bei grössern Knochen 80 bis 90 pC Calciumphosphat, $(PO^4)^2 Ca^3$, neben geringen Mengen von Magnesiumphosphat, Calciumcarbonat und Fluorcalcium zu enthalten, so dass durchschnittlich mehr als die Hälfte des Gewichtes der unveränderten Knochen auf phosphorsaures Calcium fällt; es bildet daher den weitaus vorherrschenden Bestandteil der *Knochenasche, Knochenerde, Calcium phosphoricum crudum.*

In manchen der wichtigsten Nährpflanzen sind Phosphate reichlich vorhanden, ganz vorwiegend z. B. in der Asche der Getreidekörner und der Hülsenfrüchte; allerdings tritt hier das Calciumphosphat meistens neben dem Kaliumphosphat sehr zurück. Das Phosphat $PO^4 HCa + 2 OH^2$ findet sich, begleitet von dem Phosphate $PO^4 NH^4 Mg + 6 OH^2$, auskrystallisirt im Marke der gewaltigen Stämme der *Tectona grandis* L (Verbenaceae), dem indischen Tekholze.

Die Organe mancher Tiere liefern phosphatreiche Asche, und manche tierische Abscheidungen bestehen aus Calcium-

phosphat. Im Guano der Antillen, wie auch in Phosphorit kommen Krusten und monokline Krystalle des hiernach, Seite 423, beschriebenen Salzes B. vor, der *Brushit* der Mineralogen, von 2.20 sp. Gew.

Darstellung. Durch Umsetzung löslicher Calciumsalze mit Phosphaten können entstehen: A. das nur als amorpher Niederschlag zu erhaltende Salz $(PO^4)^2 Ca^3$; B. die in Säuren, nicht in Wasser, löslichen Krystalle $PO^4 HCa + 2 OH^2$, und C., zerfliessliche, auch in Wasser lösliche Blättchen $(PO^4)^2 H^4 Ca$.

Wird neutrale Chlorcalciumlösung mit Natriumphosphat (§ 73) gemischt, so verschwindet, besonders bei Überschuss der ersteren, die alkalische Reaction des Natriumsalzes und die Flüssigkeit wird sauer:

A. $3 Ca Cl^2 + 2 PO^4 HNa^2 = 4 Na Cl + (PO^4)^2 Ca^3 + 2 H Cl.$

Das Salz A. wird alsbald durch die Säure grösstenteils in Salz B. übergeführt:

B. $(PO^4)^2 Ca^3 + 2 HCl = Ca Cl^2 + 2 PO^4 HCa.$

Die Flüssigkeit bleibt jedoch sauer, sei es, dass ein Teil der Salzsäure sich der Reaction (B.) entzieht, sei es, dass Phosphorsäure frei wird. Der Niederschlag ist gallertartig und lässt sich nicht gut auswaschen und trocknen. Man erhält aber das Salz B. in glänzenden, rasch zu Boden sinkenden Flittern, wenn man die Chlorcalciumlösung mit Essigsäure ansäuert und allmählich Natriumphosphat zusetzt. Der zuerst entstehende gallertartige Niederschlag löst sich beim Umrühren wieder auf; nach wiederholtem Zusatze von Phosphat bleibt die Flüssigkeit endlich trübe und lässt nun sehr bald die Krystalle fallen. Erneuter Zusatz von Natriumphosphat zu der klar abgegossenen Flüssigkeit liefert wieder einen zunächst amorphen, bald jedoch krystallisirenden Niederschlag. Übersättigt man das letzte Filtrat mit Ammoniak, so fällt das Salz A. heraus, welches durch Digestion mit wenig Essigsäure grösstenteils in B. verwandelt werden kann.

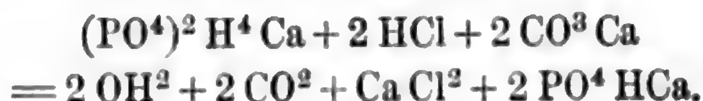
Da das krystallisirte Calciumphosphat B. am leichtesten rein zu erhalten ist und auch am besten aussieht, so hat dieses vorzugsweise Aufnahme in die Pharmacopöen gefunden. Um

dasselbe darzustellen, kann man z. B. 20 Teile Calciumcarbonat mit 50 Teilen Salzsäure von 1.124 sp. Gew. und 50 Teilen Wasser übergiessen und schliesslich durch Erwärmung in Lösung bringen. Das in dieser selten fehlende Eisen führt man durch Digestion mit Chlorkalk in Ferrichlorid über und fällt es als $Fe^2(OH)^6$. 50 Teile Salzsäure entsprechen 19 Teilen Chlorcalcium, und diesen 61 Teile Natriumphosphat, sofern man die Gleichung: $Ca\,Cl^2 + PO^4\,HNa^2\,(OH^2)^{12}$

$$= 10\,OH^2 + 2\,Na\,Cl + PO^4\,HCa\,(OH^2)^2$$

zu Grunde legt. Man versetzt die in angegebener Weise mit wenig Essigsäure angesäuerte, heisse Chlorcalciumlösung allmählich mit dem in 300 Teilen heissen Wassers gelösten Natriumsalze, sammelt die Krystalle des Calciumphosphates, sobald jede Portion krystallinisch geworden, lässt sie rasch abtropfen und wäscht sie nach und nach mit wenig kaltem Wasser ab, bis dieses sich nahezu frei von Chlornatrium erweist, und lässt die Krystalle sofort in gelinder Wärme in dünner Schicht trocknen.

Durch Auflösen von Knochenasche in Salzsäure und Fällung mit überschüssigem Ammoniak erhält man ein Hydrat des Salzes A., welches von einzelnen Pharmacopöen aufgenommen worden ist. Nach dem Trocknen bei 100° ist es wasserfrei. — Verwendet man Salzsäure von ungefähr 1.14 sp. Gew. und sättigt dann in der Wärme mit Kreide, so krystallisirt beim Erkalten das Monocalciumphosphat heraus:



$$(PO^4)^2\,H^4\,Ca + 2\,HCl + 2\,CO^3\,Ca$$
$$= 2\,OH^2 + 2\,CO^2 + Ca\,Cl^2 + 2\,PO^4\,HCa.$$

Die abtropfende Mutterlauge liefert bei weiterem Eindampfen noch mehr Krystalle; werden diese mit wenig Wasser abgewaschen und die abfliessende Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, so fällt aufs neue Phosphat nieder.

Natriumphosphat wirkt auf fein gepulverte Kreide einigermassen schon in der Kälte:

$$2\,PO^4\,HNa^2 + 3\,CO^3\,Ca = 2\,CO^3\,HNa + CO^3\,Na^2 + (PO^4)^2\,Ca^3.$$

Zusammensetzung des Salzes B.

PO^4	95		oder	
Ca	40	P^2O^5	142	73.8
H	1	2 CaO	112	
2 OH^2	36	5 OH^2	90	26.2
PO^4 HCa $(OH^2)^2$	172	2 PO^4 HCa $(OH^2)^2$	344	100.0

Dieser Formel entspricht das Salz nur, wenn es in angegebener Weise gewonnen wird. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser oder durch Fällung mit Weingeist wird es verändert. Auch das Salz A. erleidet durch siedendes Wasser Zersetzung.

Eigenschaften. Das Phosphat B. bildet rhombische Tafeln von saurer Reaction, welche schon nach einem Tage bei öfterem Schütteln mit kaltem Wasser trübe werden und phosphorsäurereicheres Salz an dieses abgeben, während ein calciumreicherer Rückstand bleibt. Noch rascher erfolgt die Zersetzung bei Siedehitze. In anorganischen Säuren, auch in schwefeliger Säure, löst es sich, sofern dieselben lösliche Calciumsalze bilden; organische Säuren, selbst Eisessig, sind nur von geringer Wirkung. Alkalien und Alkalisalze entziehen dem Phosphate Phosphorsäure. Bei sehr anhaltendem Kochen mit gesättigter Salmiaklösung geht es allmählich in Lösung. In gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure stehend oder tagelang bei 100° im Luftbade verweilend, verliert es kein Wasser; vor dem Lötrohre, nicht über der einfachen Gaslampe, schmelzen die Krystalle ruhig zu einer sehr zähflüssigen, nach dem Erkalten trüben, grösstenteils aus Pyrophosphat, $P^2O^7Ca^2$, bestehenden, nicht auf befeuchtetes Lackmuspapier reagirenden Masse. Dieses Pyrophosphat lässt sich mit 4 OH^2 krystallisirt erhalten, wenn Chlorcalcium durch Natriumpyrophosphat gefällt und der Niederschlag in schwefeliger Säure gelöst wird.

Prüfung. Das Calciumphosphat B. muss mit Salpetersäure ohne Brausen eine Lösung geben, welche frei von Chlor, Schwefelsäure, Magnesia und Eisen sein soll. Der Glühverlust darf sich nicht weit von 26 pC entfernen. Mit Silber-

lösung befeuchtet, färbt sich das Präparat gelb; nach dem Glühen müsste durch Silber keine Gelbfärbung mehr eintreten, doch gelingt es nicht leicht, die Umwandlung in Pyrophosphat so vollständig zu erreichen, dass das geschmolzene Salz mit Silberlösung ungefärbt bleibt. In Essigsäure löst sich das Calciumphosphat zwar nicht erheblich auf, gibt aber doch schon in der Kälte soviel an dieselbe ab, dass im Filtrate durch Oxalsäure und Ammoniak reichliche Niederschläge entstehen. Beim Schütteln mit Schwefelwasserstoff darf das Salz sich auch nach Zusatz von Ammoniak nicht verändern. — Das amorphe Salz A ist nach dem Trocknen bei 100° wasserfrei und färbt sich vor und nach dem Glühen gelb, wenn es mit Silbernitrat übergossen wird.

Auf Arsen ist das Calciumphosphat, gelöst in 5 Teilen Salzsäure, in der bei dieser letzteren, § 36, S. 130, angegebenen Weise zu prüfen.

Geschichte. Gebrannte Knochen, besonders Elfenbeinasche (Spodium), Hirschhornasche, auch Excremente des Hundes, „Album graecum s. Magnesia animalis“, waren in der älteren Pharmacie gebräuchliche Formen des phosphorsauren Calciums, künstlich dargestelltes Phosphat A. und B. erst seit ungefähr 1820 (vergl. Geschichte der Phosphorsäure).

§ 107. Calciumcarbonat. — Calcium carbonicum.

Vorkommen. Kohlensaures Calcium ist im Mineralreiche, wie in der organischen Natur, sehr verbreitet. Die Kalkgebirge bieten dasselbe in den verschiedensten Stufen der Reinheit, amorph oder krystallisirt, dar, und die Gewässer lösen eine ihrem Kohlensäuregehalte entsprechend erhöhte Menge Calciumcarbonat auf. Derartiges Wasser gibt microscopische Rhomboëder des Carbonates, wenn man einige Tropfen davon auf dem Objectträger langsam verdunsten lässt. Der reinste *isländische Doppelspat* bildet grosse, klare, leicht spaltbare Rhomboëder von 2.72 sp. Gew., auch die anderen zahl-

losen Formen des Kalkspates gehören der hemiëdrischen Reihe des hexagonalen Systems an. Während das rhomboëdrische Calciumcarbonat mit Natriumnitrat isomorph ist, findet sich ersteres ausserdem als nicht eben häufiges Mineral, *Aragonit*, sowie auch als Product tierischer Thätigkeit, in Prismen des rhombischen Systems von 2.95 sp. Gew., welche mit denen des Kaliumnitrates übereinstimmen. Krystallinisches, nicht durchsichtiges Calciumcarbonat von grösserer oder geringerer Reinheit stellen die verschiedenen *Marmorarten* vor. *Kreide* und *Corallen* sind unter Mitwirkung von Meerestieren geformte, nicht krystallisirte Abscheidungen. Die Schalen der Vogeleier, Schilder und Schalenhäute der Crustaceen und Mollusken bestehen vorwiegend aus Calciumcarbonat, welches hingegen im Knochengerüste der Wirbeltiere neben dem Phosphat sehr zurücktritt.

Manche Pflanzen bieten Ausscheidungen von Calciumcarbonat an der Oberfläche der Blätter dar; im Pflanzengewebe selbst kommen sehr häufig Krystalle von Calciumoxalat vor, weit seltener auch Ablagerungen des Carbonates, welche aber nicht, oder doch nicht deutlich, krystallisirt sind, wie z. B. die Cystolithen der Urticaceen.

Darstellung. In früheren Zeiten waren als Calciumcarbonat gebräuchlich die Knochenschuppe der Sepia officinalis L., *Os Sepiae*, die *Austerschalen*, die Polypenstöcke von Madrepora oculata L., Corallium rubrum L. und anderen *Corallen*, die Concretionen, welche sich neben dem Magen des Flusskrebses bilden, die sogenannten *Krebsaugen* oder Krebssteine, die Kalkconcretionen des Badeschwammes unter dem Namen *Lapis spongiarum*.

Heutzutage fällt man zu pharmaceutischen Zwecken reines Calciumcarbonat durch Soda oder Ammoniumcarbonat aus Chlorcalcium. Wenn das letztere Eisen und Phosphate in Lösung hält, so oxydirt man das Eisen durch Chlorkalk zu Ferrisalz und schlägt so zugleich Ferrihydroxyd und Calciumphosphat nieder. Das Filtrat gibt nach Zusatz alkalischer Carbonate in der Kälte einen flockigen oder gallertartigen Niederschlag,

welcher, in der Flüssigkeit einige Zeit verweilend, sich in microscopische Kalkspatkryställchen verwandelt. Fällt man sehr verdünnte Lösungen von Calciumsalzen in der Kälte, oder concentrirtere in der Wärme, so bilden sich Aragonitkrystalle, welche sich gut absetzen und leicht ausgewaschen werden können. Auch mancherlei Beimengungen veranlassen den kohlensauren Kalk, in Aragonitform aufzutreten, doch geht er leicht, besonders in feuchtem Zustande, in die Rhomboëderform über, welche sich als die weit beständigere erweist.

Es ist nicht leicht, auf diese Art reines, alkalifreies Calciumcarbonat zu erhalten; besser gelingt es, indem man gelöschten Kalk mit nicht überschüssigem Ammoniumnitrat digerirt: $Ca(OH)^2 + 2\,NO^3NH^4 = 2\,OH^2 + 2\,NH^3 + (NO^3)^2Ca$.

Leitet man Kohlensäure in das ammoniakalische Calciumnitrat, so fällt körniges Calciumcarbonat nieder und Ammoniumnitrat wird wiederhergestellt.

Zusammensetzung.	CO^2	44
	CaO	56
	CO^3Ca	100

Eigenschaften. Das auf die letztere Art gefällte Calciumcarbonat ist ein amorphes oder undeutlich krystallinisches Pulver von 2.71 sp. Gew. Wäscht man es mit viel Wasser aus, bis die abfliessenden Tropfen ohne Wirkung auf Lackmuspapier oder Phenolphtaleïn sind, und keinen Verdampfungsrückstand mehr geben, so reagirt das auf diese Art gereinigte Calciumcarbonat doch schwach alkalisch, wenn man es, mit wenig Wasser durchfeuchtet, auf den genannten Reagenspapieren liegen lässt oder mit sorgfältig bereiteter Lackmustinctur schüttelt.

In der Glühhitze verliert das Carbonat leicht CO^2, besonders wenn zugleich Luft oder ein Dampfstrom darüber geführt wird. In geschlossenem eisernen Rohre oder auch nur dicht im Tiegel eingestampft, lässt sich das kohlensaure Calcium ohne oder fast ohne Gewichtsverlust schmelzen und erstarrt

beim Erkalten marmorartig. Bei Gegenwart von Kohle liefert es in starker Glühhitze Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

Durch Wasser wird selbst bei anhaltendem Kochen kein CO^2 ausgetrieben; das Wasser vermag nur so wenig Calciumcarbonat aufzulösen, dass 1 Liter bei der Verdampfung höchstens 36 mg zurücklässt. Die Gegenwart von Ammoniaksalzen erhöht das Lösungsvermögen des Wassers infolge Umsetzung, namentlich wenn frisch gefälltes amorphes Calciumcarbonat mit Ammoniaksalzen digerirt wird, deren Säuren mit dem Calcium leichter lösliche Salze liefern. Ammoniak oder dessen Carbonate jedoch vermindern die Löslichkeit des Calciumcarbonates.

Wenn man Kalkwasser der langsamen Verdunstung aussetzt, so verwandeln sich in niedriger Temperatur die anfangs (vergl. § 20) ausgeschiedenen Krystalle $Ca(OH)^2$ in das Salz $CO^3Ca + 5OH^2$ (oder vielleicht $CO^3Ca + 6OH^2$), welches ebenfalls in Rhomboëdern krystallisirt. Wasserhaltiges Carbonat bildet sich auch beim Einleiten von Kohlensäure in Auflösungen von Zuckerkalk, oder wenn ein Gemenge von 1 Mol. frisch gefälltem, amorphem Calciumcarbonat und 1 Mol. Magnesiumcarbonat in Chlorcalcium aufgelöst wird. Bei ungefähr 20^0 verliert dieses Hydrat sein Krystallwasser und zerfällt zu mattem Pulver.

Mit Kohlensäure gesättigtes Wasser löst Calciumcarbonat auf, doch nur eine höchstens 3 pro Mille betragende Menge, welche durch die Gegenwart anderer Salze erhöht werden kann; dieser Umstand, sowie der Einfluss der unter höherem Drucke im Erdinnern wirkenden Kohlensäure bedingt den für die organische und anorganische Natur gleich wichtigen Gehalt des Quellwassers an Calciumcarbonat, welches beim Stehen an der Luft in dem Masse als Kalksinter, Kalktuff, Stalaktiten, zum Teil krystallinisch niederfällt, als CO^2 abdunstet. Die Auflösung des Calciumcarbonates in Kohlensäure ist nicht alkalisch, sondern rötet Lackmus; CO^2 ist aber so wenig fest gebunden, dass es nicht nur durch Erwärmung, sondern auch schon in der Kälte durch einen Luftstrom ausgetrieben

wird, indem CO^3Ca niederfällt. Durch Abscheidung von Calciumcarbonat aus derartigen Auflösungen scheinen besonders in früheren geologischen Zeiträumen ganze Gebirgsbildungen, z. B. die Oolithe, entstanden zu sein. Auch die Kesselsteine sind grösstenteils auf dieses Verhalten des Calciumcarbonates und Absatz von Gyps zurückzuführen.

Aus den Auflösungen einiger Salze der Schwermetalle vermag das Calciumcarbonat, besonders wenn es noch amorph und feucht ist, Oxyde oder Hydroxyde abzuscheiden, so unter anderem aus den Ferrisalzen und denen des Chromoxydes, auch aus den Sauerstoffsalzen des Quecksilbers, nicht aus Sublimat oder Cyanid, auch nicht aus Silbernitrat.

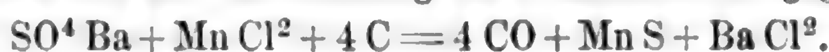
Prüfung. Mit dem Calciumcarbonat geschütteltes Wasser (1 : 50) soll Lackmuspapier nicht verändern, überhaupt daraus, von den geringen Spuren des Carbonates selbst abgesehen, nichts aufnehmen. Mit Essigsäure muss es ohne Rückstand eine klare, farblose Lösung geben, welche auf Magnesia, Thonerde, Schwermetalle, Phosphorsäure zu prüfen ist. Beim Glühen des Carbonates soll ohne Entwickelung empyreumatischen Geruches ein rein weisser Rückstand bleiben, der befeuchtetes Lackmuspapier stark blau färbt. Die Bestimmung der Kohlensäure lässt sich in der bei Kaliumcarbonat angegebenen Art ausführen.

Geschichte. Black erkannte 1755 die Zusammensetzung des kohlensauren Kalkes, Werner unterschied 1788 den Aragonit vom Kalkspat. Dass beide Minerale trotz der Formverschiedenheit gleich zusammengesetzt sind, wurde erst 1839 durch G. Rose über alle Zweifel erhoben. Die geologisch so höchst bedeutungsvolle Thatsache, dass sich das Calciumcarbonat in einiger Menge in kohlensäurehaltigem Wasser löst, wurde schon 1767 durch Cavendish ermittelt.

XI. Baryumsalze.

§ 108. Baryumchlorid. Chlorbaryum. — Baryum chloratum.

Darstellung. Am bequemsten erhält man Chlorbaryum durch Zersetzung des natürlichen Carbonates $CO^3 Ba$, des *Witherites*, vermittelst Salzsäure, aber dieses Mineral kommt nur in geringer Menge vor. Der *Schwerspat* hingegen ist in genügender Reinheit hinlänglich verbreitet, um fabrikmässige Gewinnung von Chlorbaryum und andern Baryumverbindungen zu ermöglichen, besonders in Verbindung mit der Darstellung von Chlorkalk. Die bei dieser Arbeit (§ 104, S. 407) abfallenden Rückstände von Manganchlorid werden mit Kreide oder besser mit Witherit gesättigt, mit einem Gemenge von fein gemahlenem Schwerspat und Kohle zur Trockne eingedampft und bis zur Erweichung im Flammenofen geglüht:



$$\underset{\text{Schwer-spat.}}{SO^4 Ba} + \underset{\text{Mangan-chlorid.}}{Mn Cl^2} + 4 C = 4 CO + Mn S + Ba Cl^2.$$

Der erkalteten Masse entzieht man das Chlorbaryum durch heisses Wasser und dampft zur Krystallisation ein.

Statt des Manganchlorids kann auch wasserfreies Chlorcalcium dienen, welchem man noch Ätzkalk zusetzt, um unlösliches Calciumoxysulfid statt des Schwefelcalciums zu erzeugen, welches letztere zum Teil mit dem Chlorbaryum ausgezogen werden würde.

Auch der Stassfurter *Tachhydrit* $Ca Cl^2 (Mg Cl^2)^2 + 12 OH^2$ eignet sich zur Verarbeitung des Schwerspates; das Magnesium verbindet sich hierbei nicht mit Schwefel, sondern bleibt als Oxyd zurück.

Zusammensetzung.	Ba	137	56.1
	2 Cl	71	29.1
	$2 OH^2$	36	14.8
	$Ba Cl^2 + 2 OH^2$	244	100.0

Das Chlorid des Lithiums krystallisirt ebenfalls mit 2 OH^2, die Chloride des Calciums, Strontiums und Magnesiums mit 6 OH^2.

Eigenschaften. Das Chlorbaryum krystallisirt in grossen Tafeln des rhombischen Systems von 3.05 sp. Gew. bei 4°, welche nicht in gewöhnlicher Temperatur, sondern erst über 50° die Hälfte des Wassers abzugeben beginnen, das zweite Mol. OH^2 jedoch erst bei 120° entlassen. Rasch erhitzt verknistern die Krystalle nur wenig und schmelzen am Platindraht in der einfachen Gaslampe bald zu einer klaren, nach dem Erkalten rissigen Masse von alkalischer Reaction. Entwässertes Chlorbaryum nimmt aus der Luft in wenigen Tagen wieder 2 OH^2 auf und erhitzt sich, wenn es mit der entsprechenden Menge Wasser zusammengebracht wird. Im Wasserdampfe geglüht, verliert es leicht Salzsäure.

Das krystallisirte Salz wird bei 0° von 2.6, bei 15° von 2.3, bei 100° von 1.3 Teilen Wasser gelöst, nicht von Alcohol. Die wässerige Auflösung ist neutral, von bitterlichem Salzgeschmacke; bei grösseren Gaben giftig. Aus concentrirter Auflösung wird das Salz durch starke Salzsäure gefällt, Salpetersäure schlägt daraus Baryumnitrat nieder. Der Gasflamme erteilt das Chlorbaryum eine grüne Färbung, welche durch Cobaltglas nicht ausgelöscht wird. Besser als durch das Chlorid wird dieselbe hervorgerufen, wenn man gepulvertes Baryumnitrat in die Flamme bläst.

Prüfung. Nachdem die Abwesenheit von Schwermetallen festgestellt ist, versetzt man die Auflösung solange mit verdünnter Schwefelsäure, bis alles Baryum entfernt ist.

Die durch längeres Stehen geklärte, dann filtrirte Flüssigkeit wird nach der Neutralisation mit Ammoniak durch Ammoniumoxalat getrübt, wenn Calcium zugegen ist. Bei Abwesenheit von Strontium und Calcium dampft man das schwefelsäurehaltige Filtrat ein und prüft es auf Magnesium, Kalium und Natrium.

Chlorstrontium, $SrCl^2 + 6\,OH^2$, löst sich bei 15° im zwanzigfachen Gewichte Weingeist von 0.832 sp. Gew. auf, so dass

man es vermittelst desselben dem Chlorbaryum entziehen kann; zündet man diese Auflösung an, so brennt sie mit roter Flamme.

Baryumnitrat, in regulären Octaëdern und Combinationen derselben mit dem Würfel krystallisirend, wird sich nicht leicht dem Chlorbaryum beigemengt finden.

Geschichte. In der Nähe von Bologna vorkommender Schwerspat, Bologneserspat, wurde dort seit Anfang des XVII. Jahrhunderts durch Glühen mit organischen Substanzen in Schwefelbaryum verwandelt und dieses seiner Phosphorescenz wegen als Bologneser Leuchtstein (siehe Geschichte des Phosphors) beschrieben. Im Schwerspat erkannte MARGGRAF 1750 die Schwefelsäure und GAHN 1775 den das Jahr zuvor von SCHEELE entdeckten Baryt. Dieses von BERGMAN zuerst als Terra ponderosa bezeichnete Oxyd empfing 1790 von GUYTON DE MORVEAU den Namen *Barote;* ersterer führte Baryumsalze als Reagens auf Schwefelsäuren. Als Heilmittel wurde das Chlorbaryum 1787 von CRAWFORD zuerst benutzt.

XII. Magnesiumsalze.

§ 109. Magnesiumcitrat. — Magnesium citricum.

Darstellung. Man rührt 17 Teile Magnesia alba mit 70 Teilen heissem Wasser an, trägt nach und nach 25 Teile gepulverte Citronsäure ein, erwärmt im Wasserbade, bis Lösung erfolgt ist und filtrirt durch ein Filtrum, welches Magnesiumcarbonat enthält, doch muss die ablaufende Flüssigkeit noch eben säuerlich schmecken, sonst wäre dieses mit Hülfe von Citronsäure zu erreichen.

Die Salzlösung erstarrt nach einigen Tagen, besonders in der Kälte, zu einem Brei, den man auf einem Filtrum abtropfen und nachher an der Luft, zuletzt bei 60° bis 80° trocknen lässt. Die so erhaltene harte, undeutlich krystallinische Masse enthält eine geringe Menge freier Säure (oder saures Salz).

Will man dieses vermeiden, so lässt man das Filtrat in Weingeist fallen, worauf sich das Magnesiumcitrat als schmieriger Absatz ausscheidet, der im Laufe einiger Tage körnig krystallinisch wird.

Auch kann man die Magnesia in Essigsäure und die Citronsäure in verdünntem Weingeiste (0.894) gelöst mit starkem Weingeiste (0.810) mischen, um das gleiche Citrat zu erhalten.

Zusammensetzung. 12 C	144	64.1			
10 H	10		oder		
14 O	224		Säure	47.0	
3 Mg	72		MgO	17.1	
$14\,OH^2$	252	35.9	Wasser	35.9	
$(C^6H^5O^7)^2Mg^3 + 14\,OH^2$	702	100.0		100.0	

Eigenschaften. Dieses Citrat bildet harte, aus microscopischen Krystalldrusen bestehende Rinden, welche bei längerem Verweilen in der Wärme bis zu 150° 13 Mol. Wasser verlieren und das letzte erst bei 200° entlassen.

Das Magnesiumcitrat löst sich in 4 Teilen heissen Wassers langsam zu einer neutralen, geschmacklosen Flüssigkeit; durch Verwendung einer angemessenen Menge Citronsäure, wie z. B. in der obigen Vorschrift, hat man es in der Hand, der Auflösung angenehm säuerlichen Geschmack zu geben und erhält dabei auch sicherer ein lösliches Salz.

Bei weiterer Concentration des Magnesiumcitrates entstehen wasserärmere, wenig lösliche, basische Salze, welche sich beim Abdampfen oder auch beim Stehen aus den Auflösungen abscheiden. Ihre Bildung lässt sich verhindern, indem man das Magnesiumsalz mit Citraten der Alkalimetalle zusammenbringt;

solche Doppelverbindungen bleiben löslich und sind auch gut krystallisirbar. Man mischt zu diesem Zwecke z. B. 5 Teile Magnesiumcarbonat mit 15 Teilen Citronsäure und 2 Teilen Wasser und trocknet die Masse bei 30°, worauf sie mit 17 Teilen Mononatriumcarbonat (§ 76), 8 Teilen Citronsäure und 4 Teilen Zucker zerrieben wird, indem man soviel Weingeist (0.88 sp. Gew.) zutröpfelt, als erforderlich ist, um das Gemenge zu körnen. Bei ungefähr 40° getrocknet, stellt es ein gröbliches, gleichmässiges Pulver dar, welches in verschlossenen Gläsern gut haltbar ist, sich in Wasser klar unter Aufbrausen löst und den Anforderungen der Praxis besser entspricht als das reine Magnesiumcitrat.

Prüfung. Eine Auflösung von Kaliumdichromat in 10 Teilen Wasser wird beim Schütteln mit dem Salze bald dunkelbraun, indem die Chromsäure Sauerstoff an die Citronsäure abgibt; in concentrirter Schwefelsäure lösen sich kleine Proben des Salzes, ohne dass selbst bei Wasserbadtemperatur eine erhebliche Bräunung eintritt. Die Citronsäure ist mit Hülfe der in § 207 angegebenen Reactionen genauer nachzuweisen und die Abwesenheit der *Weinsäure* darzuthun. Zu letzterem Zwecke wird die concentrirte Auflösung des Präparates nötigenfalls mit Essigsäure angesäuert und Kaliumacetat beigefügt. Bei Gegenwart von Weinsäure entsteht eine Trübung oder ein Niederschlag von Weinstein. Die mit Ammoniak neutralisirte Auflösung ist durch Gypslösung auf *Oxalsäure* und durch Ammoniumcarbonat auf Kalk zu prüfen; ferner ist die Abwesenheit von Schwefelsäure und von Ammoniak in dem Präparate zu ermitteln.

Handelt es sich um das reine Magnesiumcitrat, so wäre eine Probe desselben einzuäschern und mit Wasser auszuziehen, um auf Alkalien zu prüfen; eine zweite Probe dient zur Bestimmung des Wassergehaltes.

Geschichte. Nachdem schon HERMBSTÄDT in Berlin 1799 das Magnesiumcitrat zu medicinischer Verwendung empfohlen hatte und es auch andern Pharmaceuten nicht entgangen war, dass dasselbe frei von Bitterkeit ist, wurde es in fester Form

1847 durch den Apotheker ROGÉ DELABARRE in Anézy-le-Château (Aisne) dargestellt und in die Praxis eingeführt; doch scheint er nicht ein Salz von bestimmter Zusammensetzung erhalten zu haben.

§ 110. Magnesiumsulfat. — Magnesium sulfuricum.

Bittersalz, Epsomsalz, Sedlitzer Salz, Sal anglicum.

Vorkommen. Durch Verwitterung von Schwefelkiesen und magnesiumhaltigen Gesteinen, sowie durch Einwirkung gelöster Sulfate auf letztere entsteht Magnesiumsulfat und sammelt sich unter günstigen Umständen in krystallinischer Form mit wechselndem Wassergehalte an, bleibt aber grösstenteils gelöst.

Die zu Heilzwecken dienenden bittersalzhaltigen Mineralquellen pflegen ungefähr 1 pC Sulfat SO^4Mg neben Chlormagnesium, Chlornatrium und Sulfaten des Natriums und Kaliums zu enthalten. Solche Bitterwasser sind z. B. die Quellen von Epsom in Surrey unweit London, Saidschitz, Sedlitz, Püllna im Saatzer Kreise im nordwestlichen Böhmen, Friedrichshall in Sachsen-Meiningen, Kissingen in Baiern, Hunyadi-János in Ofen (2 pC), Birmensdorf in der Schweiz und viele andere.

Das Meerwasser enthält bis 0.3 pC wasserfreies Magnesiumsulfat, weit grössere Mengen finden sich im Toten Meer und Caspimeer.

In vielen der grossen Salzablagerungen ist Magnesiumsulfat, sowie auch Chlormagnesium in ungeheuren Massen vorhanden, so namentlich auch in Stassfurt und Kalusz im südöstlichen Galizien. In betreff der Zusammensetzung mit dem Bittersalze übereinstimmendes Sulfat findet sich in Leopoldshall und Stassfurt als *Reichardtit* in durchsichtigen, blätterigen Massen von muscheligem Bruche oder körnig-krystallinisch. Weit beträchtlichere Bänke bildet dort jedoch der *Kieserit*, $SO^4Mg + OH^2$ (in 100 Teilen: SO^4Mg 96.96, OH^2 13.04), ein meist körniges, bisweilen auch in monoklinen Krystallen von

2.5 sp. Gew. auftretendes Sulfat. Es löst sich zunächst in Wasser so wenig auf, wie etwa der Gyps. Fein gepulvert, nimmt der Kieserit unter Wärmeentwickelung 1 Mol. (13 pC) Wasser auf und erhärtet damit zu „*Kieseritstein*", welcher, allerdings oft mit grösserem Wassergehalte, in der Appretur von Baumwollgeweben, auch wohl zu landwirtschaftlichen Zwecken dient. Geglüht und gepulvert löst sich der Kieserit leicht in kaltem Wasser und liefert beim Abdampfen die gewöhnlichen Krystalle mit $7\,OH^2$. Künstlich lässt sich Kieserit erhalten, indem man die Auflösungen von Bittersalz und Magnesiumchlorid eindampft, bis sich der erstere abzuscheiden beginnt.

In andern Schichten jener Salzlager ist das Magnesiumsulfat mit verschiedenen Salzen verbunden und bildet so den *Astrakanit*, $SO^4Mg + SO^4Na^2 + 4\,OH^2$ (in 100 Teilen 35.9 SO^4Mg enthaltend), *Schönit*, $SO^4Mg + SO^4K^2 + 6\,OH^2$ (29.8 pC wasserfreies Magnesiumsulfat), *Polyhalit*, $SO^4Mg\,(SO^4Ca)^2\,SO^4K^2 + 2\,OH^2$ (19.9 pC SO^4Mg), *Kainit*, $SO^4Mg + SO^4K^2 + MgCl^2 + 6\,OH^2$ (24.1 pC SO^4Mg).

Darstellung. Die grössten Mengen Bittersalz, über 1/2 Millionen kg jährlich, werden in Stassfurt aus dem Kieserit gewonnen. Man lässt denselben längere Zeit offen liegen, so dass die ihn begleitenden, leichter löslichen Salze durch das Wasser grossenteils weggeführt werden und der Kieserit selbst durch Wasseraufnahme grössere Löslichkeit erlangt. Dieses erfolgt nur langsam; ist man zu rascher Arbeit genötigt, so wird der rohe, ausgewaschene Kieserit durch Glühen aufgelockert, worauf er sich leicht lösen lässt. Die bis zum sp. Gew. von 1.26 bis 1.27 concentrirte Lauge bringt man in hölzerne Bottiche, in welche man mit Blei beschwerte Fäden hängt; durch gelegentliches Rühren erzielt man die Bildung der vorzugsweise begehrten kleineren Krystalle. Diese werden von der Mutterlauge befreit, mit wenig Wasser abgespritzt und bei 20 bis 27° unter fleissigem Umharken getrocknet.

Geringere Mengen Bittersalz werden bei Gelegenheit der Mineralwasserfabrication gewonnen, wenn man Dolomit (§ 111,

S. 439) oder Magnesit durch Schwefelsäure zersetzt. Das selten fehlende, in Form von Ferrosalz vorhandene Eisen kann durch Chlorkalk oxydirt und sogleich als Hydroxyd ausgefällt werden.

Zusammensetzung.	SO^4	96	48.7
	Mg	24	
	$7\,OH^2$	126	51.3
	$SO^4Mg + 7\,OH^2$	246	100.0

Eigenschaften. Ruhiger Krystallisation überlassen, tritt dieses Sulfat in sehr ansehnlichen Säulen des rhombischen Systems von 1.68 sp. Gew. auf; die pharmaceutische Praxis bevorzugt das klein krystallisirte Salz. Bei ungefähr 30° beginnt es in trockener Luft rasch 1 Mol. OH^2 zu verlieren, auf 52° erwärmt, zerfällt es sogleich zu krystallinischem Pulver $SO^4Mg + 6\,OH^2$; Krystalle von dieser Formel schiessen auch in der Wärme aus der genügend concentrirten Auflösung an. Über 52° erwärmt, gibt das Magnesiumsulfat sehr allmählich noch 4 Mol. OH^2 ab, noch langsamer ein sechstes, und bei 100° bleibt endlich SO^4MgOH^2; zur vollständigen Entwässerung dieses künstlichen „Kieserits" ist eine Hitze von mindestens 200° erforderlich. Über concentrirter Schwefelsäure verliert das Bittersalz $5\,OH^2$. Sein Krystallwasser reicht zur Verflüssigung in der Wärme nicht hin; bei 100° im geschlossenen Rohre erhitzt, wird das Bittersalz nicht flüssig. Ohne Zweifel entsteht hierbei ein wasserärmeres, schwer lösliches Salz. Das wasserfreie Sulfat schmilzt in starker Glühhitze, nicht in der einfachen Gasflamme; nach dem Erkalten erhitzt es sich stark mit Wasser.

Das Bittersalz löst sich in 1.4 Teilen Wasser bei 0°, in 0.8 bei 17°, in 0.15 bei 100°; die Bitterkeit dieser Auflösungen, welche Lackmus nicht verändern, verschwindet, wenn man sie bis zu 1 pC Salzgehalt verdünnt. Salzsäure erhöht das Lösungsvermögen des Wassers für das Bittersalz; von Alcohol wird es nicht aufgenommen.

85 Teile des gepulverten Sulfates in 100 Teile Wasser von 11° eingetragen, bewirken eine Temperaturerniedrigung

auf + 3°. Gesättigte, unter 0° abgekühlte Bittersalzlösung erstarrt zu einer mit Eis gemengten Krystallmasse, welche durch vorsichtiges Auftauen getrennt werden kann; sie entspricht der Formel $SO^4Mg + 12\,OH^2$. Durch allmähliches Eintragen von Bittersalz in kaltes Wasser können übersättigte Lösungen (siehe bei Natriumsulfat § 70) erhalten werden. Aus Lösungen, welche bis zur Ausscheidung von Salz abgedampft bei 20° bis 40° stehen bleiben, krystallisirt das oben erwähnte monokline Salz $SO^4Mg + 6\,OH^2$, oft begleitet von Sulfat mit $7\,OH^2$, aber im Gegensatze zum gewöhnlichen Bittersalze in trüben Tafeln des hexagonalen Systems.

Sättigt man heisse Schwefelsäure von 1.7 sp. Gew. mit entwässertem Bittersalz, so bilden sich beim Erkalten hexagonale Krystalle des sauren, schwer löslichen Salzes $(SO^4)^2H^2Mg$, welches sich weiterhin in die Verbindung $(SO^4)^4H^6Mg = (SO^4)^2H^2Mg + 2\,SO^4H^2$ überführen lässt.

Prüfung. Die Abwesenheit von Schwermetallen, hauptsächlich Zink und Eisen, auch von Ammoniumsalzen und Chloriden ist zunächst zu ermitteln. Um die Sulfate des Natriums und Kaliums aufzufinden, zersetzt man das Präparat mit Calciumhydroxyd, welches zuvor durch Auswaschen von Alkali zu befreien ist. Man reibt 2 g $Ca(OH)^2$ mit gleichviel Bittersalz zusammen und fügt soviel Wasser bei, dass das Gemenge eben noch ziemlich trocken erscheint, worauf man es mit 5 g Weingeist (0.88 sp. Gew.) wiederholt kräftig schüttelt. Nach einer Stunde fügt man 10 g absoluten Alcohol bei, mischt gut und giesst den Brei auf ein Filtrum. Hatte das Bittersalz Alkali enthalten, so ist dasselbe als Hydroxyd im Filtrat und darin durch Curcumapapier oder durch Phenolphtaleïn zu erkennen. Will man mit rotem Lackmuspapier prüfen, so ist das Filtrat zuvor mit Wasser zu verdünnen und der Alcohol zu verjagen.

Die Zerlegung des Bittersalzes kann auch vermittelst Barytwassers erreicht werden; aus dem erwärmten Filtrate wird das Baryum durch Kohlensäure entfernt, worauf ersteres bei Abwesenheit von Alkali Lackmuspapier nicht verändern darf.

Diese Proben sind geeignet, noch $^1/_2$ pC Glaubersalz zu verraten; die Industrie liefert Bittersalz, welches dieselben aushält.

Glüht man 2 Teile entwässertes Bittersalz mit 1 Teil Kohlenpulver im bedeckten Porzellantiegel und laugt die Masse mit Wasser aus, so färbt sich das Filtrat nicht mit Nitroprussidnatrium, weil unter diesen Umständen kein Schwefelmagnesium entsteht. Hatte aber das Bittersalz schwefelsaures Natrium oder Kalium enthalten, so zeigt das Filtrat die Reactionen der löslichen Schwefelmetalle, § 95, wird also z. B. auf Zusatz von Nitroprussid violett. Hierbei kann möglicherweise aus den bei Schwefelkalium angedeuteten Ursachen ein Teil des Schwefels des alkalischen Sulfates verloren gehen, so dass die Empfindlichkeit dieses Verfahrens zwar nicht sehr gross, aber doch eigentlich ausreichend ist.

Aus den bei Natriumsulfat erwähnten Gründen ist für die Receptur ein wasserärmeres Magnesiumsulfat erforderlich. Wenn man das Bittersalz unter Umrühren auf ungefähr 80° erwärmt, so entspricht der Rückstand annähernd folgenden Zahlen:

SO^4Mg	120	77
$2\,OH^2$	36	23
	156	100

Der Gewichtsverlust bei dem Übergange in dieses Hydrat würde also 36.6 pC betragen müssen; er lässt sich bei der Arbeit leicht einhalten, da sich das Bittersalz selbst auf freiem Feuer nicht eigentlich verflüssigt. Die Entwässerung bis zur Bildung des Sulfates SO^4MgOH^2 (Kieserit) zu treiben, ist überflüssig, oder vielmehr unzweckmässig, da sich letzteres nur langsam auflöst.

Das Präparat zieht das verlorene Wasser wieder an, wenn es nicht sorgfältig aufbewahrt wird.

Geschichte. Nehemia Grew gab 1695 zuerst Nachricht über das im Mineralwasser von Epsom und andern südenglischen Quellen vorhandene Bittersalz und veranlasste die Gewinnung desselben zum medicinischen Gebrauche. Hoffmann lehrte es 1717 aus dem Wasser von Sedlitz darstellen, er-

kannte 1724, dass es übereinstimme mit dem Salze, welches durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das mittlerweile bekannt gewordene Magnesiumcarbonat gebildet wird, und fällte anderseits letzteres durch Pottasche aus Bittersalz.

BLACK stellte 1755 sehr eingehend die Eigentümlichkeit der Magnesia, sowie die Unterschiede zwischen Magnesiumsulfat und Calciumsulfat fest.

Das Magnesiumsulfat mit 1 Mol. Krystallwasser ist 1856 von RAMMELSBERG analysirt, doch erst 1860 von E. REICHARDT als Kieserit benannt und in seiner Eigentümlichkeit erkannt worden. Der Reichardtit wurde 1875 durch KRAUSE aufgefunden.

§ 111. Magnesiumcarbonat. — Magnesium carbonicum.
Magnesia alba.

Vorkommen. Basisch kohlensaures Magnesium, *Hydromagnesit*, $(CO^3Mg + OH^2)^3 Mg(OH)^2$, ist in erdiger oder krystallinischer Form ein sehr seltenes Mineral. Neutrales Carbonat, CO^3Mg, bildet in hexagonalen Krystallen den ebenfalls nicht sehr häufigen *Talkspat* oder *Bitterspat*. Amorphes oder krystallinisches Carbonat hingegen ist als *Magnesit* viel und massenhaft verbreitet und oft, wie z. B. in Frankenstein und Baumgarten in Schlesien, oder am Kaiserstuhl in Baden fast völlig rein.

Der aus den Carbonaten des Calciums und Magnesiums bestehende *Dolomit*, meist von Carbonaten des Eisens und Mangans begleitet, ist in ganzen Gebirgsstöcken abgelagert. Der Dolomit ist als eine Verbindung der beiden erstgenannten Carbonate aufzufassen; als solche wird er von Kohlensäure nicht angegriffen. Dieses ist aber, unter Druck, der Fall, wenn zuvor durch gelindes Glühen die Verbindung aufgehoben, der Dolomit also in ein Gemenge von Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat verwandelt wird.

Bildung. Wenn Magnesia mit Wasser angerührt und mit Kohlendioxyd behandelt wird, so erhält man Auflösungen, aus

welchen bei langsamer Verdunstung in der Kälte oder in mässiger Wärme, die noch nicht zu einer lebhaften Kohlensäureentwickelung führt, Krystalle von neutralem Carbonat, $CO^3 Mg$, anschiessen, welche, je nach der Temperatur und andern Umständen, mit 1 bis 5, weitaus am gewöhnlichsten jedoch mit 3 Mol. Wasser verbunden sind. Diese verlieren leicht, besonders in der Wärme, CO^2 und gehen in basische Salze über, z. B.: $5 CO^3 Mg(OH^2)^5 = CO^2 + Mg(OH)^2 4 CO^3 Mg + 24 OH^2$.

Letztere bilden sich auch, wenn Magnesiumsalzlösungen bei mittleren Temperaturen oder in der Wärme mit alkalischen Carbonaten zusammentreffen; nur in der Kälte kann hierbei auch neutrales Magnesiumcarbonat entstehen.

Darstellung. Schwach geglühter Dolomit wird fein zerrieben und mit einer angemessenen Menge Wasser in einem eisernen Cylinder einem Drucke von 5 Atmosphären ausgesetzt, indem man zugleich Kohlendioxyd einleitet. Hierdurch wird Magnesiumcarbonat in Lösung gebracht, aber Calciumcarbonat erst dann, wenn alles Magnesiumcarbonat weggeführt ist. Man hat es um so mehr in der Macht, eine vollkommen kalkfreie Lösung zu erhalten, als die Aufnahme der Kohlensäure aufhört, sobald das Wasser mit Magnesiumcarbonat gesättigt ist. Wenn man die klar abgezogene Auflösung zum Sieden erhitzt, so fällt das basische Magnesiumcarbonat nieder. Nachdem man das Wasser soviel als möglich von dem Brei abgegossen hat, füllt man diesen in Holzkästen mit Leinwandboden und lässt das Wasser weiter abfliessen, bis der Absatz so zusammengesunken ist, dass man ihn durch Umstürzen der Form als einigermassen festeren Block herausnehmen kann, welchen man zunächst angemessen zerschneidet, an der Luft, hierauf in einem Vorwärmeraume und endlich im Trockenofen bei 60° austrocknet.

Früher stützte man sich bei der Gewinnung der Magnesia alba auf die Benutzung bittersalzreicher Mineralquellen, wie z. B. derjenigen von Saidschitz, südlich von Teplitz im nordwestlichen Böhmen. Ebenso dienen gelegentlich Mutterlaugen

von Salzwerken und die bei der Darstellung von künstlichem kohlensäurehaltigem Mineralwasser in grosser Menge entstehenden Auflösungen des Magnesits in Schwefelsäure. Am zweckmässigsten wird hierbei die Temperatur von 60° bis 80° eingehalten; zur Fällung verwendet man Soda.

Zusammensetzung. Das Präparat besteht in nicht stark wechselnden Verhältnissen aus neutralem Carbonat und Hydroxyd, durchschnittlich sehr annähernd den folgenden Zahlen entsprechend:

$4\,CO^2$	176	36.4
$5\,MgO$	200	41.3
$6\,OH^2$	108	22.3
$(CO^3Mg)^4Mg(OH)^2 + 5\,OH^2$	484	100.0

Eine geringe Verminderung der Kohlensäure kann die Entstehung des folgenden Carbonates bedingen:

$4\,CO^2$	176	35.1
$5\,MgO$	200	39.8
$7\,OH^2$	126	25.1
$(CO^3Mg)^4Mg(OH)^2 + 6\,OH^2$	502	100.0

Aber auch noch andere Formeln sind keineswegs ausgeschlossen, wie z. B. die nachstehende, welche auf manche Proben des Präparates passt:

$5\,CO^2$	220	33.2
$7\,MgO$	280	42.3
$9\,OH^2$	162	24.5
$(CO^3Mg)^5\,2\,Mg(OH)^2 + 7\,OH^2$	662	100.0

Eigenschaften. In niedriger Temperatur gefällt, bildet die Magnesia alba leichte, lose zusammenhängende Stücke, zerrieben ein sehr lockeres Pulver; in höherer Temperatur dargestellt, ist sie weit dichter, doch nicht eigentlich sandig. Unter dem Microscop erweist sie sich meist nur undeutlich krystallinisch. Weit dichter und deutlicher krystallisirt sinkt die Magnesia alba allmählich zu Boden, wenn sie nach der Fällung noch einige Tage in der Flüssigkeit bleibt. In der Hitze gibt sie Kohlendioxyd und Wasser ab und hinterlässt Oxyd.

Unter Mitwirkung von Kohlensäure löst sich 1 Teil $CO^3 Mg$ bei 13°.4 in 35 Teilen Wasser, in nur wenig erhöhter Temperatur ist viel mehr Wasser erforderlich, aber unter stärkerem Drucke geht sehr viel mehr Magnesiumcarbonat in Lösung.

Befeuchtetes Lackmuspapier wird durch Magnesia alba gebläut, Phenolphtaleïnpapier gerötet und in Sublimatlösung wird durch dieselbe ein rotbrauner Niederschlag (§ 120, S. 468) hervorgerufen. Schüttelt man Magnesia alba in der Kälte oder bei Siedehitze mit Wasser, so scheidet sich aus der sogleich oder erst nach dem Erkalten filtrirten Flüssigkeit kein Carbonat aus. Die bei Siedehitze dargestellte Flüssigkeit setzt jedoch nach Zusatz von Natriumphosphat und Ammoniak nach einiger Zeit Krystalle des Phosphates $PO^4 Mg NH^4 + 6 OH^2$ ab. Bei tagelangem Kochen mit Wasser verliert die Magnesia alba stetsfort Kohlensäure; im trockenen Raume vermindert sich ihr Gewicht bei 100° nur sehr wenig. Von Salmiaklösung wird das Magnesiumcarbonat aufgenommen, indem sich lösliche Doppelsalze bilden; ein solches ist z. B. die Verbindung $(CO^3)^2 Mg\, 2 NH^4 + 4 OH^2$, welche weit besser krystallisirt erhalten werden kann, als das entsprechende Chlorid.

Schon beim Zusammenreiben von Salmiak und Magnesia alba wird Ammoniak frei. Auch Boraxlösung nimmt Magnesia auf; die in der Kälte dargestellte Auflösung trübt sich beim Kochen und wird in der Kälte wieder klar.

Prüfung. Das Präparat soll an Wasser, auch bei Siedehitze, von der äusserst geringen Menge Magnesiumhydroxyd und Carbonat abgesehen, nichts abgeben. Mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure muss es unter Aufbrausen eine klare, von Schwermetallen freie Lösung liefern, welche durch Ammoniumcarbonat nicht getrübt werden darf. Um noch genauer auf Kalk zu prüfen, löst man die Magnesia alba im zehnfachen Gewichte Essigsäure, verdünnt mit dem doppelten Volum absoluten Alcohols, worauf 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1.110 sp. Gew.) in der Flüssigkeit keine bleibende Trübung veranlassen darf. — Glüht man kalkhaltige Magnesia, so

wird der Rückstand an kaltes Wasser vorzüglich Kalk abgeben, das Filtrat also die Eigenschaften des Kalkwassers (§ 20, S. 73) darbieten.

Die Lösung der Magnesia alba in Salpetersäure soll durch Chlorbaryum und Silbernitrat höchstens Spuren von Schwefelsäure und Salzsäure erkennen lassen. Das bei gelindem Glühen zurückbleibende Oxyd muss mindestens 39 pC betragen; die Erhitzung ist zu wiederholen, bis keine weitere Gewichtsabnahme mehr eintritt.

Geschichte. Magnesia alba wurde, wie es scheint, zuerst in Rom zu Anfang des XVIII. Jahrhunderts anfangs als Geheimmittel dargestellt; warum das Präparat Magnesia genannt wurde (vergl. Geschichte des Braunsteins S. 119), ist nicht ersichtlich. HOFFMANN lehrte 1722 dasselbe aus Salpetermutterlaugen und Salzsolen darstellen; genauere Kenntnis der Bestandteile der Magnesia alba wurde von BLACK 1755 angebahnt. MARGGRAF fand 1759 die Magnesia im Serpentin, Amiant und Talk auf.

XIII. Zinksalze.

§ 112. Zinkacetat. — Zincum aceticum.

Darstellung. Essigsäure von ungefähr 1.040 sp. Gew. wird sehr gelinde erwärmt, mit reinem Zinkoxyd gesättigt, die filtrirte Lösung zur Krystallisation hingestellt, die Mutterlauge weiterhin, ohne sie zu kochen, concentrirt und die Krystalle bei ungefähr 15° getrocknet. Kocht man die Auflösung mit oder ohne Zinkoxyd anhaltend, so bildet sich unkrystallisirbares, schwer lösliches Acetat.

Zusammensetzung.			
	$2\,C^2H^3O^2$	118	83.56
	Zn	65	
	$2\,OH^2$	36	16.44
	$(C^2H^3O^2)^2Zn + 2\,OH^2$	219	100.00

Eigenschaften. Die weichen, sechsseitigen Tafeln oder Schuppen des Zinkacetates, von 1.785 sp. Gew., gehören dem monoklinen System an. An der Luft verlieren sie allmählich Wasser und sogar Säure und geben ersteres über Schwefelsäure vollständig ab. Im offenen Glasrohre in der einfachen Weingeistflamme sintert das Acetat zu einer halbflüssigen, durch Zinkoxyd getrübten Masse zusammen, indem Wasser und Essigsäure entweichen. In zugeschmolzenem Rohre verflüssigt sich das Zinkacetat bei der Temperatur des Wasserbades nicht, wohl aber in der Gasflamme. Beim Erkalten erstarrt es alsdann zu einer grossblätterigen Masse von porzellanartigem Aussehen. Rasch in offenem Tiegel erhitzt, liefert es die bei Kupferacetat (§ 127) erwähnten Zersetzungsproducte der Essigsäure, wobei auch Zink verflüchtigt werden kann.

Das Acetat gibt mit 27 Teilen Wasser von 15^0, mit $1^1/_2$ Teilen bei Siedehitze, Lackmus rötende Lösungen und wird auch bei 15^0 von 36 Teilen Weingeist (0.830 sp. Gew.) und von 2 Teilen siedendem Weingeist aufgenommen; das Zink wird durch Schwefelwasserstoff vollständig aus diesen Lösungen gefällt. Im zehnfachen Gewichte Wasser erleidet das Acetat auch schon Zersetzung, wenn Kohlensäure eingeleitet wird; entwässert man es über Schwefelsäure und erhitzt es mit 3 Teilen absolutem Alcohol tagelang auf 100^0, so entsteht Essigsäure-Äthylester und fast alles Zink scheidet sich als $Zn(OH)^2$ aus.

Durch Ammoniumoxalat wird aus der Auflösung des Acetates (1 in 10 Wasser) krystallinisches, in Ammoniak, nicht aber in Essigsäure lösliches Zinkoxalat niedergeschlagen.

Entwässertes Acetat, bis zur Sättigung in siedende, wasserfreie Essigsäure eingetragen, gibt bei langsamer Abkühlung in verschlossenem Glase luftbeständige Octaëder des wasserfreien Salzes.

Prüfung. Das Salz muss sich im doppelten Gewichte warmen Wassers klar lösen und darf auch bei Verdünnung mit Wasser nicht basisches Salz fallen lassen. Schwefelwasser-

stoff muss rein weisses Schwefelzink liefern, das Filtrat ohne Rückstand verdampfen.

Mit Mineralsäuren versetzte Auflösung des Zinkacetates darf durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden. Warme concentrirte Schwefelsäure schwärzt das Salz nicht; die mit Eisenchlorid versetzte Auflösung färbt sich rot, bleibt aber in der Kälte klar (vergl. Ferriacetat § 146).

Geschichte. Zinkacetat, durch Zersetzung von Zinksulfat mit Bleiacetat dargestellt, daher leicht bleihaltig, ist von RADEMACHER als Heilmittel eingeführt worden.

§ 113. Zinkvalerianat. — Zincum valerianicum.

Darstellung. Man erwärmt unter Umschütteln 3 Teile Zinkoxyd mit 5 Teilen Baldriansäure (§ 202), gelöst in 200 Teilen Weingeist (0.83 sp. Gew.) und 100 Teilen Wasser, auf 50° bis 60°, filtrirt und lässt in der Kälte krystallisiren. Die in gelinder Wärme, ohne zu kochen, weiter concentrirte Mutterlauge liefert noch mehr Krystalle. Das Salz wird in dünner Schicht ausgebreitet, an der Luft getrocknet und in geschlossenem Glase aufgehoben.

Zusammensetzung.			
	$2\,C^5H^9O^2$	202	88.2
	Zn	65	
	$2\,OH^2$	36	11.8
	$(C^5H^9O^2)^2Zn + 2\,OH^2$	303	100.0

Aus Wasser und verdünntem Weingeist krystallisiren wasserreichere Salze, aus starkem oder absolutem Alcohol wasserfreies Valerianat.

Eigenschaften. Das nach obiger Vorschrift erhaltene baldriansaure Zink bildet weiche, leichte, spiessige Krystallschuppen von deutlichem Baldriangeruche und schrumpfendem, süsslichem Geschmacke. Sie werden von Wasser nicht leicht durchdrungen und bleiben anfangs hartnäckig an dessen Oberfläche haften; feuchtes Lackmuspapier wird von dem Salze gerötet. Im Wasserbade verliert es das Krystallwasser und nimmt es an der Luft nicht wieder auf.

Mit Wasser von 17° geschüttelt, gibt das Zinkvalerianat eine ungefähr 2 pC des Salzes enthaltende Lösung, welche sich bei 40° trübt und, im Wasserbade einen Tag lang erwärmt oder kürzere Zeit gekocht, eine nicht unbeträchtliche Menge basischen Salzes liefert, welches sich zähe an die Glaswand anlegt. Wurde die Lösung nur schwach erwärmt, so löst sich der Niederschlag in der Kälte grossenteils wieder auf, nicht aber der durch anhaltendes Sieden erhaltene, welcher schliesslich der Formel $(C^5H^9O^2)^2Zn + 2Zn(OH)^2$ entspricht. Dampft man die von dem basischen Salze klar abgegossene Flüssigkeit in gelinder Wärme ein, so trübt sie sich nicht weiter, sondern liefert schöne Krystalle von der oben angegebenen Zusammensetzung. Die in der Kälte gesättigte Auflösung des Zinkvalerianates kann jedoch ohne Trübung aufgekocht und eingedampft werden, wenn man sie vorher mit Baldriansäure versetzt. Von Weingeist (0.815 sp. Gew.) wird das Zinkvalerianat bei 17° ziemlich reichlich aufgenommen; die ungelösten Krystalle trüben sich durch Wasserabgabe. Absoluter Alcohol vermag weit mehr baldriansaures Zink aufzulösen, als verdünnter Weingeist; aus ersterem schiesst es am schönsten in Krystallkrusten an, aus Weingeist in Büscheln. In Äther ist Zinkvalerianat nur wenig löslich. Aus wässerigen und alcoholischen Lösungen des Salzes wird das Zink durch Schwefelwasserstoff vollständig niedergeschlagen. In kalt gesättigter, wässeriger Auflösung des Zinkvalerianates ruft verdünntes Eisenchlorid, in geringer Menge zugesetzt, einen gelbrötlichen, im Überschusse des Chlorids leicht wieder verschwindenden Niederschlag hervor; die Flüssigkeit selbst färbt sich im erstern Falle nicht.

Bei 100°, über Schwefelsäure schon in gewöhnlicher Temperatur, gibt das Salz alles Wasser ab. Im Glasrohr mit dem Weingeistlämpchen kurze Zeit erwärmt, schmilzt es unter Verlust von Säure und Wasser zu einer klaren, dicklichen Flüssigkeit, welche in der Kälte wieder krystallinisch erstarrt, stärker erhitzt, unter Ausstossung von unangenehmen Dämpfen verkohlt. Mit absolutem Alcohol in derselben Art behandelt,

wie bei Zinkacetat S. 444 erwähnt, wird das Zinkvalerianat grösstenteils in Zinkhydroxyd verwandelt und liefert reichlich Baldriansäure-Äthylester.

Digerirt man das Valerianat mit Mineralsäuren, so wird Baldriansäure in öligen Tropfen abgeschieden.

Prüfung. Nachdem man den Wassergehalt durch Trocknen über Schwefelsäure bestimmt hat, befeuchtet man eine Probe des entwässerten Salzes mit verdünnter Salpetersäure, dampft zur Trockne ab und wägt das nach gelindem Glühen zurückbleibende Zinkoxyd, dessen Gewicht 26.7 pC (30.3 bei dem wasserfreien Zinkvalerianat) von dem ursprünglichen Salze beträgt. Im Interesse der möglichsten Gleichmässigkeit des Präparates würde allerdings das bei 100° entwässerte Valerianat zu empfehlen sein; es ist jedoch ohne Zusatz von Baldriansäure kaum mehr in kaltem Wasser löslich.

In absolutem Alcohol muss das Zinkvalerianat vollständig löslich sein; die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung gibt ein Filtrat, das beim Eindampfen keinen Rückstand hinterlassen darf. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Zinkvalerianat in der Kälte nicht geschwärzt, wohl aber in der Wärme.

Buttersaures Zink sieht dem Valerianat sehr ähnlich. Um auf ersteres zu prüfen, müsste man das verdächtige Salz, in möglichst wenig warmem absolutem Alcohol gelöst, mit Schwefelwasserstoff zersetzen und durch freiwillige Abdunstung den Alcohol und Schwefelwasserstoff beseitigen. Die zurückbleibende Säure ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, wenn gewöhnliche Buttersäure vorliegt, selbst Isobuttersäure löst sich in 5 Teilen Wasser. Baldriansäure dagegen (siehe diese) ist weit weniger löslich. In einem Gemenge von Baldriansäure mit wenig Buttersäure diese zu erkennen, gelingt nicht vermittelst qualitativer Versuche, sondern nur z. B. durch Darstellung und quantitative vergleichende Analyse von gut characterisirten Salzen.

Essigsaures Zink ist soviel reichlicher löslich, dass es vorzugsweise in Lösung gehen wird, wenn man ein damit verunreinigtes Zinkvalerianat zerreibt, mit dem doppelten Gewichte Wasser schüttelt und filtrirt. Diese Auflösung nimmt auf Zusatz von verdünntem Eisenchlorid rote Färbung an, wenn Acetat vorhanden ist, welche man durch Gegenversuche mit reinem Valerianat beurteilt.

Geschichte. Das Zinkvalerianat ist 1842 durch den Prinzen Louis Lucien Bonaparte dargestellt und zur medicinischen Verwendung empfohlen worden.

§ 114. Zinklactat. — Zincum lacticum.

Darstellung. Siehe § 208.

Zusammensetzung.

$2\,C^3H^5O^3$	178	81.8 (178 + 65)
Zn	65	
$3\,OH^2$	54	18.2
$(C^3H^5O^3)^2Zn + 3\,OH^2$	297	100.0

Eigenschaften. Das Zinklactat bildet meist nur microscopische, aber sehr wohl ausgebildete, vierseitige Säulen des rhombischen Systems; kein anderes Salz der gewöhnlichen Milchsäure krystallisirt so gut. Es erfordert zur Auflösung ungefähr 60 Teile Wasser von 15° und etwas mehr als 6 Teile bei 100°; Schwefelwasserstoff schlägt das Zink vollständig nieder. Weingeist vermag nur sehr wenig des Salzes zu lösen; es rötet Lackmus und besitzt nur geringen, schrumpfenden Geschmack. Bei 100° geht das Krystallwasser fort; stärker erhitzt, verkohlt das Salz, unter Ausstossung brauner, ziemlich eigentümlich rauchartig riechender Dämpfe. Es lässt sich auch in geschlossenem Rohre nicht zum Schmelzen bringen.

Prüfung. Das Microscop kann schon Anhaltspuncte zur Beurteilung des Zinklactates gewähren. Die heiss gesättigte Lösung muss mit Schwefelwasserstoff einen rein weissen Niederschlag geben; im Filtrate sind namentlich auch Magnesium

und Calcium aufzusuchen, sowie Schwefelsäure und Phosphorsäure. Mit kalter concentrirter Schwefelsäure angerieben, muss das milchsaure Zink ohne Brausen einen geruchlosen Brei liefern, der selbst nach einem Tage höchstens eine bräunliche Färbung, nicht deutliche Schwärzung, darbieten soll, wie es z. B. bei Gegenwart von Zucker der Fall wäre. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure färbt sich das reine Salz alsbald schwarz.

Geschichte. Durch den Arzt TH. HERPIN in Genf 1852 gegen Epilepsie eingeführt.

§ 115. Zinksulfophenolat. — Zincum sulfophenolicum.

Darstellung. Festes Phenol wird von Schwefelsäure (1.840 sp. Gew.) leicht und unter geringer Temperaturerhöhung aufgelöst. Die meist dunkelviolett gefärbte Mischung besteht nun grösstenteils aus Orthosulfophenolsäure; erwärmt man sie während weniger Stunden auf 80°, so geht sie in Parasulfophenolsäure über, welche beim Erkalten krystallisirt, bei ungefähr 50° schmilzt und bei 20° wieder in schönen, concentrisch gruppirten, allmählich zerfliessenden Nadeln anschiesst. Diese lassen sich reinigen, indem man die Säure wieder teilweise zum Schmelzen bringt und den noch flüssigen Teil abgiesst. Die übrig gebliebenen Krystalle löst man hierauf ebenso nur teilweise in kaltem Wasser auf und schmilzt den nicht aufgelösten Teil nochmals um. Auch bei monatelangem Stehen der Auflösung von 40 Teilen Phenol in 43 Teilen Schwefelsäure bei 17° krystallisirt schliesslich die Sulfonsäure heraus.

Erhitzt man das Phenol mit der Schwefelsäure beträchtlich höher und während längerer Zeit, so entsteht auch, besonders bei grossem Überschusse von Schwefelsäure, *Phenoldisulfonsäure* $C^6H^3OH(SO^2OH)^2$ (vergl. bei Phenol § 252).

Von weniger concentrirter Schwefelsäure (z. B. 1.820 sp. Gew.) wird das Phenol unter höchst geringer Temperatur-

erniedrigung aufgenommen; die Flüssigkeit krystallisirt in der Kälte gleichfalls vollständig, nachdem sie während eines halben Tages im Wasserbade erwärmt war.

Um daher die Bildung der Parasulfophenolsäure möglichst zu begünstigen, löst man 10 Teile krystallisirtes Phenol in 11 Teilen Schwefelsäure von 1.840 sp. Gew. auf und setzt die Lösung einige Stunden der Wasserbadtemperatur aus. Nach dem Erkalten erstarrt sie vollständig und lässt sich ohne beträchtliche Erhitzung mit dem zehnfachen Gewichte Wasser verdünnen, worauf man mit Baryumcarbonat sättigt. Man filtrirt alsdann vom Sulfat und überschüssigen Carbonat ab, dampft die Lösung (F) ein und lässt das phenolsulfonsaure Baryum, $(C^6 H^4 OH SO^3)^2 Ba + 3 OH^2$, krystallisiren. Durch Vermischung der Lösung dieses nur in kleinen Krystallnadeln auftretenden Salzes mit der Auflösung der entsprechenden Menge Zinksulfat erhält man Baryumsulfat als Niederschlag und phenolsulfonsaures Zink in Lösung, woraus letzteres nach gehörigem Eindampfen krystallisirt.

Da jedoch das Baryumsulfophenolat eine ansehnliche Menge Wasser zur Wiederauflösung erfordert, so ist es bequemer, sofort das Filtrat F mit Zinkvitriol zu versetzen und das Eindampfen zunächst zu vermeiden, indem man das warme Filtrat durch Abkühlung zur Krystallisation bringt. Die Krystalle nehmen leicht rote Färbung an, was sich vermeiden lässt, wenn man der Lösung ein wenig Schwefelsäure zusetzt. Auch das trockene Salz wird in offener Schale nach einiger Zeit rötlich, lässt sich aber durch Kohle wieder entfärben.

Zusammensetzung.	$(C^6 H^4 OH)^2$	186	62.3
	$(SO^2 O)^2$	160	
	Zn	65	11.7
	$8 OH^2$	144	26.0
	$(C^6 H^4 OH SO^2 O)^2 Zn + 8 OH^2$	555	100.0

Eigenschaften. Dieses Salz bildet farblose, geruchlose, oft sehr ansehnliche, leicht verwitternde Prismen und Tafeln, welche im Wasserbade $6 OH^2$ (20.80 pC) und den Rest des Krystallwassers, ohne zu schmelzen, bei 125° abgeben. Stärker erhitzt,

entwickelt das Salz SO^2 und Phenol und lässt nach mässigem Glühen mit Kohle gemengtes Zinksulfat zurück. Im geschlossenen Rohre erhitzt, färben sich die Krystalle rot, ohne zu schmelzen. Sie geben bei 15° mit dem doppelten Gewichte Wasser, sowie mit 1.88 Teilen Weingeist von 0.830 sp. Gew. sauer reagirende, nicht nach Phenol schmeckende Lösungen, die auf Zusatz von Ferrisalzen violette Farbe annehmen.

Aus der Auflösung des Zinksulfophenolates in 20 Teilen Wasser oder Weingeist wird das Zink durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt, selbst wenn (in Weingeist nicht lösliches) Zinksulfat beigemischt ist; aus concentrirten Lösungen fällt nicht alles Zink.

Auf Zusatz von Ammoniumoxalat entsteht in der Lösung des Sulfophenolates (1 in 2 Wasser) ein Niederschlag, welcher durch Ammoniak, nicht aber durch Essigsäure zum Verschwinden gebracht wird. (Vergl. § 112, S. 444.)

Die wässerige Auflösung des Sulfophenolates nimmt reichlich Brom auf, indem sich anfangs ohne Trübung hauptsächlich farbloses Dibromsulfophenolsäuresalz bildet. Bei reichlicherem Zusatze von Brom trübt sich die zuletzt gelbe Flüssigkeit unter Ausscheidung weicher Krystallnädelchen von Tribromphenol (§ 252).

Wird die durch Schwefelwasserstoff von Zink befreite Auflösung des Sulfophenolates im Wasserbade concentrirt und zuletzt über Schwefelsäure gestellt, so krystallisirt die Parasulfophenolsäure; auch das Bleisalz eignet sich, in weingeistiger Lösung, zur Darstellung derselben.

Prüfung. Das Salz muss in Weingeist bis auf einen sehr geringen Rückstand (Zinksulfat, Gyps) löslich sein, und in verdünnter Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, weisses Schwefelzink liefern. Dieses wird anfangs mit Wasser ausgewaschen, welchem man Schwefelammonium und Chlorammonium beifügt, zuletzt mit reinem Wasser; hierauf wird das Zinksulfid getrocknet und im bedeckten Tiegel sehr schwach geglüht, bis

es keine Gewichtsabnahme mehr erleidet. Das so zu erhaltende Schwefelzink beträgt 17.5 pC von dem Zinksulfophenolate. Das Filtrat vom Schwefelzink ist auf Magnesium, Baryum und Calcium zu prüfen. — Wenn man das im Wasserbade getrocknete Zinksulfophenolat im offenen Porzellantiegel glüht, so bläht es sich auf, verkohlt und verbrennt langsam zu Zinkoxyd, dessen Gewicht 14.59 pC von dem Salze mit 8 Mol. Krystallwasser beträgt. — Das so erhaltene Zinkoxyd behält auch nach dem Erkalten eine deutlich gelbliche Farbe (vergl. § 22, Seite 79).

Anderseits lässt sich die quantitative Bestimmung des Phenols auf die Abscheidung des in Wasser unlöslichen Tribromphenols gründen.

Geschichte. Sulfophenolsaures Zink ist zuerst 1867 von E. Menzner in Kolbe's Laboratorium zu Leipzig dargestellt worden; 1869 fand es Eingang in die medicinische Praxis.

§ 116. Zinkchlorid. Chlorzink. — Zincum chloratum.

Darstellung. Wo Zinkvitriol zur Verfügung steht, kann derselbe, bei 0° mit Chlornatriumlösung gemischt, Krystalle von Natriumsulfat liefern, während $ZnCl^2$ in Lösung bleibt. Sonst wird letzteres erhalten durch Auflösung von Blende (ZnS) oder Zinkmetall in Salzsäure. Die Lösung wird mit Chlor gesättigt, um das nie fehlende Eisenchlorür in Ferrichlorid zu verwandeln, welches durch Digestion mit Zinkoxyd als Hydroxyd $Fe^2(OH)^6$ niedergeschlagen wird. Von Blei lässt sich die Zinklösung befreien, indem man sie mit Zinkblech erwärmt. Im Wasserbade kann die Auflösung nur so weit gebracht werden, dass sich an der Oberfläche Kryställchen eines Hydrates ($ZnCl^2 + OH^2$?) auszuscheiden beginnen. Die Auflösung, welche 70 pC Chlorid enthält, liefert nach längerem Stehen bei 0° grosse Krystalle, $ZnCl^2 + 3OH^2$, die bei 7° wieder schmelzen. Auch über Schwefelsäure liefert die Zinkchloridlösung ansehnliche, aber sehr zerfliessliche Krystalle ($2ZnCl^2 + 3OH^2$ — ?)

Bei weiterem raschen Eindampfen des Chlorzinks über freiem Feuer kann es sich durch Ausscheidung basischen Salzes trüben, was durch gelegentlichen Zusatz von Salzsäure zu vermeiden oder doch zu beschränken ist. In der Platinschale oder Porzellanschale im Sandbade unter fortwährendem Rühren zur Trockne gebracht, ist das wasserfreie Zinkchlorid ein weisses oder weissliches, nicht deutlich krystallinisches Pulver. Es ist zweckmässig, dasselbe in gelinder Glühhitze zu schmelzen, in erwärmte Höllensteinformen auszugiessen, die Stangen sogleich herauszunehmen und in sehr gut verschlossenen Gläsern aufzubewahren.

Zusammensetzung.					Wasserstoff = 1.	Luft = 1.
Zn	65	47.8	Dampfdichte:	1 Vol. Zn	65	2.25
2 Cl	71	52.2		2 Vol. Cl	71	2.45
$ZnCl^2$	136	100.0		2 Vol. $ZnCl^2$	136	4.70

Eigenschaften. Das geschmolzene Chlorzink ist eine amorphe, porzellanartige, harte Masse von 2.75 sp. Gew., welche äusserst begierig Wasser anzieht und zerfliesst. Dieses geschieht nicht über concentrirter Schwefelsäure, wohl aber, wenn das Chlorzink über getrocknetem (nicht geschmolzenem) Chlorcalcium verweilt. In der einfachen Weingeistflamme schmilzt das Chlorzink sehr leicht und sublimirt in einem Strome trockenen Chlorwasserstoffes in weissen Nadeln. In offener Platinschale längere Zeit in glühendem Flusse erhalten, verwandelt es sich grösstenteils in Oxychlorid und verdampft nur in geringer Menge. Mit Wasser erhitzt es sich stark und löst sich zu einer nicht immer völlig klaren Flüssigkeit, welche bei mässiger Concentration die Papierfaser, wie übrigens auch das Stärkemehl, zum Quellen bringt. Grössere Mengen Chlorzinklösung müssen daher durch längeres Stehen oder Filtration durch Schiessbaumwolle geklärt werden. In Alcohol und in Weingeist ist das Chlorzink reichlich löslich, weniger in Äther; die Lösungen schmecken ekelhaft brennend.

Mit concentrirter Chlorzinklösung lässt sich Zinkoxyd zu einer anfangs plastischen, alsbald erhärtenden Masse vereinigen, welche als Kitt, z. B. in der Zahnheilkunst, verwendbar ist

und von kaltem Wasser nicht angegriffen wird. Aus der durch rasches Eindampfen des Chlorzinks ohne Salzsäurezusatz erhaltenen Lösung scheidet sich bei Verdünnung mit Wasser das amorphe Pulver $ZnCl^2 + 9ZnO + 3OH^2$ aus. Andere Oxychloride, Gemenge von $Zn(OH)Cl$ und $Zn(OH)^2$ in wechselnden Verhältnissen, erhält man bei der Verdünnung der mit Zinkoxyd gekochten Chlorzinklösung. Mit Salmiak und den Chloriden der Alkalimetalle geht das Zinkchlorid manigfaltige, gut krystallisirende Verbindungen ein. Das mit Chlorzink getränkte Holz widersteht der Fäulnis lange Zeit; auch zur Erhaltung anatomischer Präparate ist das Chlorzink geeignet.

Die Kraft, mit welcher das letztere sich Wasser anzueignen vermag, wird bisweilen zum Zwecke der Wasserabspaltung verwendet, wie z. B. im Falle des Apomorphins (§ 315); durch dieselbe kann auch Alcohol in Äther verwandelt werden (§ 185).

Prüfung. Das Chlorzink muss in Wasser und Weingeist bis auf einen geringen flockigen Rückstand löslich sein und auch dieser soll auf Zusatz von Salzsäure verschwinden. Scheidet man das Zink aus der Auflösung des Chlorzinks vermittelst Schwefelammonium ab, so muss der Niederschlag (ZnS) rein weiss ausfallen und das Filtrat sich frei von Aluminium, Magnesium und Alkali erweisen.

Geschichte. GLAUBER erhielt 1648 durch Abdampfen der Auflösung von Galmei, Lapis calaminaris, (CO^3Zn), in Salzsäure „Oleum lapidis calaminaris“, welches er bei der Berührung so fett fand wie Baumöl; in offener Schale werde diese *Zinkbutter* in wenigen Tagen zu Wasser. WESTRUMB erhielt 1790 Chlorzink durch Verbrennung von fein zerteiltem Zink in Chlorgas.

§ 117. Zinksulfat. — Zincum sulfuricum.

Darstellung. Durch Rösten von Erzen, welche entsprechende Mengen von Blende, ZnS, enthalten; das Sulfat wird ausgelaugt, abgedampft und durch fortwährendes Rühren

mit hölzernen Spateln als dichte, krystallinische Masse, roher *Zinkvitriol*, erhalten. Auch wird derselbe durch Auflösen von Zinkabfällen in verdünnter Schwefelsäure bereitet. Zu pharmaceutischen Zwecken muss der Vitriol umkrystallisirt und zugleich mit Zink gekocht werden, um Antimon, Arsen, Blei, Cadmium, Kupfer, Zinn auszufällen, was auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die angesäuerte Lösung geschehen kann. Eisen, Mangan, Cobalt werden durch Zusatz von Chlor oder Brom zu Oxydsulfaten oxydirt und durch Digestion mit einer kleinen Menge Zinkoxyd als Hydroxyde abgeschieden. Magnesium wäre in so einfacher Weise nicht zu beseitigen; statt den Zinkvitriol einer bezüglichen Reinigung zu unterwerfen, ist es einfacher, reines Zinkoxyd oder das Metall selbst in verdünnter Schwefelsäure aufzulösen. Je nach der äussern Beschaffenheit und der chemischen Reinheit des Zinks erfolgt letzteres bald mehr, bald weniger rasch, am langsamsten bei reinem Metalle. Man wendet nur soviel Säure an, dass noch Zink übrig bleibt, um die Auflösung der durch metallisches Zink fällbaren Elemente zu hindern, und befreit den Vitriol in angegebener Weise von Eisen; er muss bei Temperaturen unter 30° zur Krystallisation befördert werden, um das richtige Salz zu liefern.

Zusammensetzung.	SO^4	96	56.1
	Zn	65	
	$7\,OH^2$	126	43.9
	$SO^4Zn + 7\,OH^2$	287	100.0

Eigenschaften. Die oft sehr grossen Krystalle dieses Zinksulfates, deren sp. Gew. sehr nahe = 2, sind etwas härter als Gyps, gehören dem rhombischen System an und stimmen in dieser Hinsicht mit denen des Bittersalzes überein. An trockener Luft verwittern sie rasch, verlieren bei 50° sehr bald $5\,OH^2$, bei 100° ein sechstes Molecül Wasser, im ganzen 37.6 pC und werden endlich, bei 110°, im Luftstrome sehr langsam völlig wasserfrei. Rascher, doch nicht ohne geringe Einbusse von Schwefelsäure, erfolgt völlige Entwässerung bei 230° bis 240°. In zugeschmolzener Röhre verflüssigt sich

der Zinkvitriol bei 100° nicht, sondern verwandelt sich grösstenteils in wasserärmeres, amorphes Salz. Aus der über demselben erkaltenden Lösung krystallisirt in der Kälte Sulfat heraus, die übrige Flüssigkeit wird auch nach langer Berührung mit dem amorphen Salze von diesem nicht wieder aufgenommen.

In offenem Rohre verwandelt sich der Vitriol bei 52° in kleine, monokline Krystalle, $SO^4Zn + 6OH^2$, welche sich auch sofort in der Auflösung des ersteren bilden, wenn man sie beim Eindampfen in Temperaturen zwischen 50 und 55° erhält; bei 50° bis 35° entsteht das krystallinische Salz $SO^4Zn + 5OH^2$, welches auch durch Erwärmen des Vitriols mit Weingeist von 0.85 sp. Gew. zu erhalten ist. Aus siedender Lösung des Vitriols scheiden sich Körner von SO^4ZnOH^2 ab; die gleiche Zusammensetzung kommt schliesslich dem bei ungefähr 20° über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Vitriole zu. Durch Zusatz von Schwefelsäure wird der Wassergehalt des Zinksulfates ebenfalls geändert; bei 0° z. B. liefert eine saure Lösung neben Vitriolkrystallen auch Rhomboëder $(SO^4Zn)^2 + 7OH^2$, bei 100° oder beim Kochen mit Alcohol $SO^4Zn + 2OH^2$, in Form eines Krystallpulvers. Bei grösseren Säuremengen bilden sich monokline Prismen $(SO^4H)^2Zn^6 + 8OH^2$, welche mehr Wasser zur Auflösung erfordern, als der Vitriol.

Basische Zinksulfate lassen sich darstellen durch Kochen concentrirter Vitriollösungen mit Zink oder Zinkoxyd, sowie auch durch Auslaugen des geglühten Vitriols. Mit Magnesiumsulfat krystallisirt das Zinksulfat leicht zusammen und liefert auch mit den Sulfaten der Alkalimetalle krystallisirbare Doppelsalze, doch zerfällt z. B. die Verbindung $(SO^4)^2ZnNa^2 + 4OH^2$ mit Wasser.

Bei 15° lösen sich 10 Teile Zinkvitriol in 6 Teilen, bei 100° schon in 2 Teilen Wasser; er bildet leicht übersättigte Lösungen (§ 70, S. 252). Schwefelwasserstoff fällt aus der Auflösung einen je nach der Concentration wechselnden Anteil des Zinks, sofern nicht eine stärkere freie Säure zugegen ist. In letzterem Falle erfolgt keine Abscheidung von Schwefel-

zink; diese wird aber vollständig erreicht, wenn man essigsaures Ammonium, Kalium oder Natrium im Überschusse zugibt.

Der durch Ammoniumcarbonat in Zinklösung entstandene Niederschlag verschwindet durch reichlichen Zusatz des ersteren; aus dieser ammoniakalischen Lösung, nicht aus der des reinen Zinksulfates, wird Zinktannat durch Gerbesäure niedergeschlagen.

Prüfung. Die Auflösung des Zinkvitriols muss mit Ammoniak einen weissen Niederschlag geben, welcher mit einem kleinen Überschusse des letzteren eine farblose, klare und klar bleibende Lösung liefert. Bei Gegenwart von Magnesium würde Magnesiumhydroxyd hierbei ungelöst zurückbleiben; dieses wird ferner in der Auflösung des Zinksulfates aufgesucht, nachdem man das Zink aus dieser beseitigt hat.

Schlägt man die Schwefelsäure aus der Zinkvitriollösung vermittelst Bleiacetat vollständig nieder, hierauf das Zink und den geringen Überschuss des Bleies durch Schwefelwasserstoff, so muss das Filtrat ohne Rückstand verdampfen. Eine Probe des Vitriols ist auf Ammoniak und auf Chlor zu prüfen; endlich muss sich bei Bestimmung des Wassergehaltes durch Trocknen des gepulverten Vitriols im Wasserbade die richtige Zahl für die Abgabe von 6 Mol. OH^2 herausstellen.

An den rohen, zu technischen Zwecken bestimmten, klein krystallinischen Zinkvitriol sind entsprechend geringere Ansprüche zu stellen.

Geschichte. Durch Auslaugen oder Auswittern gerösteter Zinkerze zu Goslar entstandener weisser Vitriol wurde von Basilius Valentinus erwähnt und findet sich auch um 1480 als Vitriolum album und „Calcit“ in den Taxen deutscher Apotheken. Die letztere Bezeichnung hat sich in dem Ausdrucke *Galizenstein* erhalten. Agricola nannte den weissen Vitriol Atramentum candidum, im Gegensatze zu den Vitriolen des Kupfers und Eisens. Der letztere wurde auch wohl, in entwässertem Zustande, mit dem Zinksulfate verwechselt. Neumann erkannte 1735 Zink „oder Galmei“ als

Grundlage desselben, was BRANDT im gleichen Jahre direct durch Auflösung des Metalles in der Säure bestätigte.

XIV. Quecksilberverbindungen.

§ 118. Quecksilbercyanid. Cyanquecksilber. — Hydrargyrum cyanatum.

Bildung. Die Vereinigung des Quecksilbers mit Cyan erfolgt mit sehr grosser Energie, wenn Quecksilberoxyd mit dampfförmigem oder flüssigem Cyanwasserstoffe oder mit Auflösungen von Cyaniden zusammengebracht wird. Selbst Calomel oder das entsprechende Quecksilbernitrat geben mit wässeriger Blausäure Cyanid, und sogar unlöslichen Cyaniden vermag das Quecksilberoxyd Cyan zu entziehen. Unter allen Umständen entsteht das Cyanid $Hg(CN)^2$; die Verbindung des Quecksilbers mit nur einem Mol. Cyan ist nicht darstellbar. Aus Calomel z. B. wird durch Blausäure die Hälfte des Metalles abgeschieden: $2\,HgCl + 2\,CNH = 2\,HCl + Hg(CN)^2 + Hg$.

Darstellung. Man verdünnt 3 Teile Schwefelsäure (1.88 sp. Gew.) mit 36 Teilen Wasser, giesst die Flüssigkeit nach der Abkühlung auf 5 Teile Blutlaugensalz (Kaliumferrocyanid), welche in einem Kolben oder in einer Retorte enthalten sind, und destillirt ungefähr 25 Teile ab, indem man die Cyanwasserstoffsäure in einer mit 25 Teilen Wasser beschickten, gut abgekühlten Vorlage auffängt. Die in dieser Art erhaltene Säure schüttelt man bei 15° im verschlossenen Gefässe mit fein gepulvertem Quecksilberoxyde, bis der Geruch der Blausäure sich zu verlieren beginnt, worauf man die Lösung eindampft, der Krystallisation überlässt und das Salz schliesslich aus dem vierfachen Gewichte siedenden Wassers umkrystallisirt.

Zusammensetzung.	Hg	200	79.37
	2 CN	52	20.63
	$Hg(CN)^2$	252	100.00

Eigenschaften. Das Cyanquecksilber bildet trübe oder durchsichtige Säulen des quadratischen Systems von widerlich bitterem Geschmacke und bedeutender Giftigkeit. Sp. Gew. nahezu = 4. Mit 6 Teilen Wasser von 15°, mit 3 Teilen bei 100°, auch mit 7 Teilen Weingeist (0.83 sp. Gew.) bei 15° gibt das Cyanid Lösungen, durch welche Lackmuspapier nicht verändert wird. Äther und Alcohol vermögen nur wenig Quecksilbercyanid aufzunehmen. Im Glasrohre knistert dasselbe, erweicht und wird schwarz, indem sich „Paracyan" bildet; erhitzt man das Quecksilbercyanid in offener Schale, so lässt es sich hingegen bei Glühhitze ohne Rückstand verjagen. Bei der Temperatur des Wasserbades verdampft das Cyanid nicht (vergl. § 120).

Die bei 15° gesättigte wässerige Lösung des Quecksilbercyanids zeigt in manchen Beziehungen ein anderes Verhalten als die wässerige Sublimatlösung (vergl. § 120). So z. B. entstehen keine Niederschläge in der Cyanidlösung, wenn man ihr Ammoniak, Magnesia, die Hydroxyde des Natriums, Kaliums, Calciums oder auch Silbernitrat, neutrales Kaliumchromat oder Natriumthiosulfat zusetzt.

Hingegen wird die Cyanidlösung gefällt durch die Lösungen folgender Substanzen: Gerbsäure, neutrales Bleiacetat, Oxalsäure (grosse Krystalle im Verlaufe einiger Stunden), Kaliumsulfocyanat, Kaliumferricyanid (nach einer Stunde Krystalle, ebenso mit Kaliumferrocyanid), auch entstehen farblose Krystalle, wenn man Jod oder Jodkalium mit gesättigter Lösung des Quecksilbercyanids schüttelt. Ferner nimmt diese Quecksilberoxyd ohne Färbung auf und nicht minder weicht die Cyanidlösung von der Sublimatlösung durch ihr Verhalten zu Schwefelwasserstoff ab, welcher in der ersteren sofort einen schwarzen Niederschlag hervorruft.

Anderseits zeigen doch die Auflösungen des Cyanids und des Chlorids gleiches Verhalten zu Natriumphosphat, rotem

Kaliumchromat, sowie zu den wässerigen Lösungen des Coffeïns (§ 352) oder des Chininsulfates (§ 342).

Wenn man Quecksilbercyanid mit einem Überschusse von Schwefelammonium oder Schwefelkalium eindampft, so erhält man rotes Quecksilbersulfid (§ 123) und Sulfocyanat (Rhodanammonium oder Rhodankalium); zieht man letzteres mit Weingeist aus, so wird durch eine Spur Ferrichlorid eine rote Farbe in dem Filtrate hervorgerufen. Ebensogut kann man das Cyan des Quecksilbercyanids in Sulfocyanat überführen, wenn man das Cyanid mit Natriumthiosulfatlösung zur Trockne eindampft, den Rückstand mit gesättigter Alaunlösung übergiesst und erwärmt, bis sich alles Quecksilber in Form von rotem Sulfid abgeschieden hat. Hierauf wird das Natriumsulfocyanat mit Weingeist ausgezogen.

Mit vielen Salzen gibt das Quecksilbercyanid gut krystallisirende, oft wasserhaltige Verbindungen.

Geschichte. Indem SCHEELE 1783 Quecksilberoxyd mit Berlinerblau kochte, erhielt er Quecksilbercyanid, in dessen Auflösung auf Zusatz von Alkali kein Niederschlag entsteht, wie SCHEELE hervorhob.

§ 119. Quecksilberchlorür. Hydrargyrochlorid. Mercurochlorid. Calomel. — Hydrargyrum chloratum mite.

Vorkommen. Unter dem Namen *Hornquecksilber* oder *Quecksilberhornerz* findet sich krystallisirtes Quecksilberchlorür als seltenes Mineral, z. B. bei Moschel in der Pfalz.

Bildung. Durch directe Vereinigung des siedenden Quecksilbers mit Chlor entsteht Calomel, aber gemengt mit Chlorid und je nach Umständen auch mit Metall. Calomel bildet sich ferner durch Einwirkung von SO^2, Eisenvitriol (unter Mithülfe von Ätzlauge) oder anderer reducirender Mittel auf das Chlorid, z. B.:

$$\underset{\text{Sublimat.}}{2\,HgCl^2} + SO^2 + 2\,OH^2 = 2\,HCl + SO^4H^2 + \underset{\text{Calomel.}}{2\,HgCl} \text{ und}$$

$$2\,HgCl^2 + 3\,SO^4Fe = (SO^4)^3Fe^2 + FeCl^2 + 2\,HgCl.$$

Die Entstehung des Calomels wird durch die Gegenwart von viel Chlornatrium verzögert oder verhindert.

Metallisches Quecksilber bildet bei anhaltendem Schütteln mit nicht überschüssigem Ferrichlorid Calomel (vergl. § 152).

Ferner kann Quecksilberoxydulnitrat durch Salzsäure oder Kochsalz zersetzt werden, aber dem niederfallenden Calomel mischen sich leicht basische Nitrate bei, so dass schon deswegen Quecksilberchlorür zu medicinischer Anwendung nicht auf diese Art dargestellt werden darf.

Darstellung. Man reibt 4 Teile Sublimat und 3 Teile Quecksilber unter Befeuchtung mit Weingeist genau zusammen, trocknet das Pulver und unterwirft es der Sublimation im gläsernen Kolben. Auf 4 Teile Sublimat würden eigentlich schon 2.95 Metall genügen; der geringe Überschuss ist sehr zweckmässig, um der vollständigen Reduction des Chlorides sicher zu sein und empfiehlt sich auch mit Rücksicht auf Verunreinigungen des Quecksilbers, welche in geringer Menge vorhanden zu sein pflegen. Das Pulver wird in dünner Schicht in einer im Sandbade stehenden Porzellanschale erhitzt, wodurch die Bildung des Calomels schon vollständig erfolgt und die letzten Reste von Feuchtigkeit beseitigt werden; zugleich entweicht der etwaige unbedeutende Überschuss des Quecksilbers, welcher den Calomel grau färben würde.

Dieses muss an einer Stelle vorgenommen werden, welche den Arbeiter gegen die schädlichen Dämpfe schützt; bei nur einiger Aufmerksamkeit lässt sich diejenige Temperatur einhalten, welche zur Verdampfung des Quecksilbers, nicht aber zur Verflüchtigung des Calomels hinreicht. Die hierauf folgende Sublimation des letzteren wird aus dem Sandbade vorgenommen; bei richtiger Leitung derselben legt sich der Calomel in der oberen Hälfte des Kolbens in dichten, krystallinischen Krusten an, während weniger flüchtige oder feuerbeständige Verunreinigungen auf dem Boden liegen bleiben. Diese können sogleich nach dem Erkalten herausgeschüttelt werden, worauf es gelingt, den Calomel ohne Beschädigung des Kolbens abzulösen, wenn man ihm einige Zeit gewährt, um sich bei

völligem Erkalten von der Glaswand zurückzuziehen; an den Stellen, wo dieses nicht eintritt, hilft man im Gegenteil durch vorsichtiges rasches Erhitzen nach.

Der Calomel wird durch Zerreiben und Schlämmen mit Wasser in möglichst feines Pulver verwandelt und auf dem Filtrum mit Wasser, zuletzt mit Weingeist ausgewaschen; das Filtrat darf durch Schwefelwasserstoff nicht gefärbt werden.

Von diesem Präparate ist der *Dampfcalomel* zu unterscheiden. Calomeldampf, durch einen starken, erwärmten Luftstrom in einen weiten Raum getrieben, verdichtet sich zu einem nicht krystallinischen, äusserst zarten Pulver; war der Calomel frei von Chlorid und Metall, so wird auch das sublimirte Präparat allen Anforderungen genügen. Bei Anwendung von Wasserdampf mischt sich leicht Sublimat bei.

Zusammensetzung.			
	Hg	200.0	84.9
	Cl	35.5	15.1
	Hg Cl	235.5	100.0

Das spec. Gew. des Calomeldampfes ist bei 440° nahezu = 118 (Wasserstoff = 1). Wollte man Calomel Hg^2Cl^2 schreiben, so wäre die Dampfdichte = 235, denn

2	Vol.	Quecksilber	200.0
1	„	Chlor	35.5
1	Vol.	Hg^2Cl^2	235.5

Die Zusammensetzung des Calomels muss also der Formel Hg Cl entsprechen.

Eigenschaften. Bei langsamer Abkühlung liefert der Calomeldampf leicht zerreibliche, weisse Krystalle des quadratischen (tetragonalen) Systems von nahezu 7 sp. Gew., welche beim Zerreiben ein gelbliches Pulver liefern. Erfolgt die Verdichtung rascher, so erhält man faserig krystallinische Krusten von geringer Härte oder ein amorphes Pulver. Der Calomel ist ohne Geschmack, ohne Wirkung auf Lackmuspapier und wird von keiner Flüssigkeit aufgelöst. Bei Erhitzen färbt er sich gelb und verdampft von ungefähr 110° an, selbst in zugeschmolzenem Rohre, ohne vorher zu schmelzen. Bringt man befeuchtetes blaues Lackmuspapies in ein Rohr, aus welchem

Calomeldampf mit grosser Lebhaftigkeit entweicht (am besten in der bei Salmiak, S. 209, angegebenen Art), so färbt sich das Papier bald entschieden rot. Der Calomel gibt nachher an Wasser Spuren von Sublimat ab, auch wenn dieses vor der Erhitzung nicht der Fall gewesen war.

Schüttelt man Calomelpulver mit Ammoniak, so entstehen Salmiak und ein schwarzes Pulver:

$$2\,HgCl + 2\,NH^3 = NH^4\,Cl + NHg^2\,H^2\,Cl.$$

Letztere Verbindung, welche bei 80° ohne Veränderung getrocknet, sogar mit Wasser gekocht werden kann, ist als Salmiak aufzufassen, worin H^2 durch Hg^2 vertreten ist. In höherer Temperatur zerfällt dieselbe, wie folgt:

$$3\,N(Hg^2\,H^2)\,Cl = 3\,Hg + 3\,HgCl + 2\,NH^3 + N.$$

Die von jenem Quecksilbersalmiak abfiltrirte farblose, ammoniakalische Flüssigkeit enthält noch viel Quecksilber und Chlor; sie wird durch Sodalösung erst in der Wärme getrübt und lässt, mit Jodkalium oder Bromkalium versetzt, alsbald ein weisses Krystallpulver fallen.

Mit Salmiak der Sublimation unterworfen, gibt der Calomel hauptsächlich zu folgender Umsetzung Veranlassung:

$$2\,HgCl + NH^4\,Cl = Hg + NH^4\,Cl\,HgCl^2.$$

Die letztere Verbindung ist weniger flüchtig, als jedes der beiden Chloride, welche darin enthalten sind, und sublimirt in Rhomboëdern, welche aus Wasser mit Krystallwasser anschiessen.

Durch ätzende Alkalien und alkalische Erden, auch durch die Carbonate des Kaliums, Natriums, Lithiums, nicht durch die Carbonate $CO^3\,HNa$ und $CO^3\,HK$ wird befeuchteter Calomel ebenfalls grau und schwarz; ebenso durch Magnesia alba. Von geringer Wirkung, selbst bei kurzem Kochen, sind die Carbonate des Baryums, Calciums, Strontiums.

Dieselbe Umwandlung des Calomels zu Oxydul oder der Zerfall in $HgCl^2$ und Hg wird auch begünstigt durch das Licht und die Gegenwart organischer Substanzen. Unterwirft

man dergleichen mit Calomel der Destillation, so kann Quecksilber mit übergehen (vergl. § 11, S. 44).

Salzsäure und Salpetersäure wirken schon in der Kälte auf den Calomel, weit weniger Phosphorsäure und Schwefelsäure; durch Cyanwasserstoffsäure wird derselbe mit grösster Leichtigkeit in Metall, Quecksilbercyanid, Sublimat und Salzsäure verwandelt. Auch durch Chlor, Brom, Jod, Schwefel, wässerige Sulfide und Phosphor wird der Calomel leicht angegriffen.

Erhitzt man 1 Mol. Calomel mit 1 Atom Jod auf ungefähr 150°, so erhält man eine rötlich-gelbe Flüssigkeit, welche während der Abkühlung zu einer gelben Krystallmasse $HgClJ$ (oder $HgCl^2 + HgJ^2$ — ?) erstarrt und im Laufe eines Tages rot wird. Schon durch Zusammenreiben unter Befeuchtung mit Weingeist lassen sich Calomel und Jod vereinigen. (Vergl. Sublimat, § 120.)

Manche Salze, vorzüglich concentrirte Lösungen der Haloïdsalze, vermögen ebenfalls Calomel anzugreifen, so dass ein Quecksilbersalz im Filtrat nachzuweisen ist. Reibt man Natriumthiosulfat mit Calomel zusammen, so wird die Mischung durch das austretende Krystallwasser feucht und zugleich scheiden sich schwarzes Quecksilbersulfid und metallisches Quecksilber ab; beim Erwärmen entweicht Schwefeldioxyd. Mit einer warmen Auflösung des Thiosulfates gibt der Calomel rotes Schwefelquecksilber.

Es liegt hiernach auf der Hand, dass es unzulässig ist, Mischungen des Calomels mit arzneilichen Substanzen vorrätig zu halten.

Blankes Eisen wirkt in der Kälte selbst unter verdünnter Salzsäure nur wenig auf Calomel; beim Erwärmen scheidet sich allerdings Quecksilber ab.

Prüfung. Das Microscop kann wohl mancherlei fremdartige Substanzen mit Calomel nachweisen, nicht aber mit Sicherheit darüber Aufschluss geben, ob derselbe z. B. durch Fällung dargestellt sei. Sublimirter, nicht auf das feinste zerriebener Calomel bietet unter Umständen dieselben Formen dar, wie auf nassem Wege erhaltener. Das Präparat muss

weiss, höchstens fast unmerklich gelblich aussehen, ohne Rückstand flüchtig sein, dabei weder Ammoniak noch Untersalpetersäure ausgeben und soll von Weingeist und Wasser, selbst bei mehrstündigem Verweilen im Wasserbade, nicht angegriffen werden. Die Filtrate dürfen auch nach dem Aufkochen Lackmus nicht verändern und durch Schwefelwasserstoff nicht gegefällt werden. Enthielte der Calomel metallisches Quecksilber, so würde er bei kurzem Schütteln mit verdünnter Salpetersäure (1.09) ein metallhaltiges Filtrat liefern.

Geschichte. Calomel scheint in Europa im XVI. Jahrhundert bekannt geworden zu sein; Chinesen und Japaner verstanden ihn schon weit früher darzustellen. Die Vorschrift dazu gab um 1607 QUERCETANUS; CROLL, BEGUIN, SALA und andere Chemiker des XVII. Jahrhunderts bereiteten Calomel durch Sublimation des Chlorids mit Metall und nochmalige, bisweilen sechsmal wiederholte Sublimation des Präparates, für welches zahlreiche Benennungen üblich wurden, z. B. Aquila alba, Draco mitigatus, Mercurius dulcis, Panchymagogum mercurii, auch wohl einfach Mercurius sublimatus. Den wunderlichen Phantasienamen Calomel erhielt das Quecksilberchlorür von TURQUET DE MAYERNE, wahrscheinlich mit Rücksicht auf die Schwärzung, welche dasselbe durch Alkalien erleidet (μέλας schwarz, καλὸς schön).

Auf nassem Wege, vermittelst Schwefeldioxyd, hatte vermutlich schon BASILIUS VALENTINUS Calomel aus Sublimatlösung erhalten, N. LÉMERY durch Salzsäure oder Kochsalz aus salpetersaurem Quecksilberoxydul. Letzterer erkannte, dass der Calomel mehr Quecksilber enthalte, als der Sublimat.

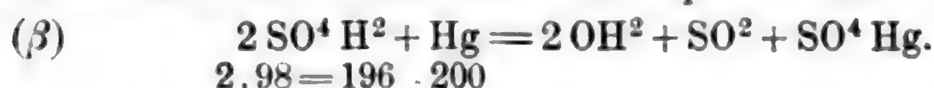
§ 120. Quecksilberchlorid. Hydrargyrichlorid. Mercurichlorid. Sublimat. — Hydrargyrum bichloratum corrosivum.

Darstellung. Man unterwirft Quecksilbersulfat und Chlornatrium der Sublimation:

(α) $SO^4 Hg + 2 Na Cl = SO^4 Na^2 + Hg Cl^2$.

296 117 142 271

Das Sulfat wird durch Auflösung des Metalles in heisser Schwefelsäure von mindestens 1.83 sp. Gew. bereitet:



(β) $$2\,SO^4H^2 + Hg = 2\,OH^2 + SO^2 + SO^4Hg.$$
$$2.98 = 196 \quad 200$$

196 Teile Säure sind enthalten in 212 Teilen jener Schwefelsäure; aber die Einwirkung der letzteren auf das Quecksilber erfolgt erst in einer Temperatur mit Lebhaftigkeit, bei welcher auch schon eine reichliche Verdampfung der Schwefelsäure stattfindet. Diese muss daher auf etwa 250 Teile vermehrt, oder die Auflösung des Metalles durch Zusatz von Salpetersäure begünstigt werden; bei der fabrikmässigen Darstellung des Sublimates ist das Preisverhältnis zwischen Schwefelsäure und Salpetersäure entscheidend. In jedem Falle wird das Sulfat abgedampft und zur Trockne gebracht; man überzeugt sich, dass die weisse, krystallinische Salzmasse in Salzsäure ganz löslich ist, also weder Quecksilberoxydulsalz, noch metallisches Quecksilber beigemengt enthält. Wäre letzteres der Fall, so müsste das Sulfat mit verdünnter Salpetersäure durchfeuchtet und unter Zusatz von Schwefelsäure wieder zur Trockne gebracht werden. Das Sulfat des Quecksilberoxyds wird beim Erhitzen gelb und rot, zersetzt sich jedoch erst bei Rotglut in Sauerstoff, Schwefeldioxyd, Metall und Oxydulsalz, so dass es leicht rein und völlig trocken herzustellen ist. Man vermischt damit auf das genaueste die der Gleichung (α) entsprechende Menge scharf getrocknetes Kochsalz und unterwirft die schon zuvor erwärmte Masse in gläsernen Kolben der Sublimation in der bei Calomel (§ 119) angegebenen Weise. Die Temperatur kann hierbei weit niedriger bleiben, da der Sublimat viel leichter verdampft. Das fein zerriebene Präparat wird, obwohl am Lichte weniger empfindlich, als viele andere Quecksilberverbindungen, doch ebenfalls im Dunkeln aufbewahrt.

Zusammensetzung.

Hg	200	73.8
2 Cl	71	26.2
$HgCl^2$	271	100.0

Dampfdichte

		Wasserstoff = 1,	Luft = 1
1 Vol.	Hg	100	6.93
1 „	Chlor	35.5	2.45
1 Vol.	Sublimat	135.5	9.38

Eigenschaften. Aus Weingeist oder Salzsäure krystallisirt der Sublimat in wohlausgebildeten Formen des rhombischen Systems; sublimirt bildet er rein weisse, durchscheinende, weder beim Erhitzen noch beim Zerreiben gelbe Krystallkrusten. Sp. Gew. = 5.8.

Der Sublimat schmilzt in der Weingeistflamme bei 287° zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit und krystallisirt beim Erkalten wieder; er siedet bei 302°. Kupfer, nicht aber Gold, bedeckt sich im Sublimatdampfe mit Amalgam. Tagelang bei Wasserbadtemperatur verweilend, sublimirt das Quecksilberchlorid reichlich in langen, spröden Krystallnadeln.

Es wird bei 15° von 16 Teilen Wasser zu einer widerlich „metallisch" schmeckenden Flüssigkeit gelöst, welche blaues Lackmuspapier rot färbt, doch dem Tropaeolin gegenüber (vergl. § 47, S. 172) nicht saure Reaction zeigt. Versetzt man die Sublimatlösung mit Chlornatrium oder ähnlichen, gegen Lackmus indifferenten Salzen, oder auch mit Quecksilbercyanid, so verliert der Sublimat die saure Reaction. — Sublimatlösung, welche in 40 000 Teilen Wasser nur 1 Teil des Salzes enthält, schmeckt und reagirt kaum noch wahrnehmbar, wird auch durch Schwefelwasserstoff nicht mehr gefällt. — Bei 100° genügt das doppelte Gewicht Wasser zur Auflösung des Sublimates; er erfordert bei 17° nur 2.5 Teile Weingeist von 0.830 sp. Gew. oder 4 Teile Äther zur Lösung. In Salzsäure und Salpetersäure löst sich der Sublimat reichlicher als in Wasser und wird selbst beim Kochen mit diesen Säuren oder mit concentrirter Schwefelsäure nicht zersetzt.

Ammoniak verhält sich zu Quecksilberchlorid, wie bei dem weissen Präcipitat (§ 126) angegeben.

Lässt man Sublimatlösung zu Auflösungen der alkalischen Hydroxyde oder Carbonate fliessen, so fällt gelbes Quecksilberoxyd (§ 23, S. 82) nieder, welches in Berührung mit überschüssigem Sublimat in Oxychlorid übergeht. Dieses ist der Fall, wenn man umgekehrt caustisches Alkali oder Carbonat in eine Sublimatlösung tropft. Ebenso bildet sich Oxychlorid, wenn Quecksilberoxyd mit Sublimatlösung zusammengebracht

30*

wird. Tropft man die Sublimatlösung in die Auflösung eines sauren Carbonates, z. B. CO^3HNa (vergl. § 76, S. 288), so entsteht im ersten Augenblicke eine weisse Trübung (Hg^2Cl^2O, $Hg^{11}Cl^8O^7$ — oder Hydroxyd?), welche sofort einem reichlichen gelben, dann braunen Niederschlage von Oxychlorid Platz macht. Es hängt von der Concentration und der Temperatur der Lösungen ab, welche man zusammenbringt, auch von der Art und Weise des Mischens, ob dieses oder jenes Oxychlorid entsteht, d. h. wie viele Molecüle Cl^2 durch O verdrängt werden. Die Verbindung $Hg^4Cl^2O^3$ oder $(HgO)^3HgCl^2$, welche sehr gewöhnlich auftritt, wenn man Sublimatlösung mit Alkali versetzt, bildet kleine gelbe Nadeln, welche sich bei Wasserbadtemperatur bald in schwarze Tafeln verwandeln. Diese scheinen eine polymere Modification der in schön roten quadratischen Tafeln auftretenden Verbindung $(HgO)^2HgCl^2$ zu sein. Wenn das Oxychlorid $(HgO)^3HgCl^2$ lange in siedendem Wasser verweilt, so geht es in das schwarze Krystallpulver $(HgO)^4HgCl^2$ über. Das einfachste Oxychlorid Hg^2Cl^2O ist nicht darstellbar; auch das Quecksilberbromid liefert am leichtesten die Verbindung $Hg^4Br^2O^3$.

Die Carbonate des Baryums und Calciums, mit gesättigter Sublimatlösung geschüttelt, wirken in der Kälte wenig, liefern aber beim Erwärmen braunes Oxychlorid, was durch Magnesia alba schon in der Kälte erfolgt.

Sublimat wird durch die verschiedensten organischen und anorganischen Substanzen in Calomel übergeführt, was namentlich in ersterem Falle (Zucker, Brechweinstein, Ameisensäure, Weingeist) durch das Licht sehr begünstigt wird. So zeigt sich auch z. B. in Verbandstoffen, welche mit Sublimatlösung getränkt und trocken aufbewahrt werden, eine Abnahme des Sublimates nicht nur wegen der Verdampfung desselben, sondern auch, weil er zum Teil in Calomel übergeht. Wenn man organische Substanzen, welchen Sublimat beigemischt ist, der Destillation unterwirft, so können geringe Mengen metallischen Quecksilbers mit übergehen (vergl. § 11, S. 44).

Mit Natriumthiosulfat trocken zusammengeriebener Sublimat entwickelt schon in der Kälte SO^2, indem Calomel entsteht, welcher durch grössere Mengen des Salzes in schwarzes, beim Erwärmen rotes Schwefelquecksilber übergeht.

Jod ist bei 100° und selbst in beträchtlich höherer Temperatur ohne Einwirkung auf den Sublimat. Wenn man aber ein Gemenge von 1 Mol. Sublimat und 1 At. Jod mit Weingeist befeuchtet und in geschlossenem Rohre erhitzt, so entsteht sehr bald rotes Quecksilberjodid und gelbe Nadeln von Chlorjod, JCl^3. Aber bei 15° wird durch Sublimat, den man mit Weingeist befeuchtet, kein Jod gebunden (Unterschied von Calomel, vergl. § 119, S. 464).

Die wässerige Sublimatlösung verhält sich zu manchen Reagentien anders als die entsprechenden Sauerstoffsalze (Mercurisalze, Hydrargyrisalze); die Verbindung des Chlors mit dem Quecksilber ist weniger leicht aufzuheben, wie das Verhalten der folgenden Lösungen zu einigen Reagentien bei ungefähr 15° zeigt:

a. Bei 15° gesättigte Sublimatlösung.

b. Mercurinitratlösung.

c. Mercurisulfatlösung.

	a.	b.	c.
Calciumcarbonat	keine Veränderung	rotbrauner Niederschlag	gelblicher N.
Oxalsäure, in 10 Wasser :	kein N.	weisser N.	weisser N.
Gerbsäure, 1 in 5 Wasser	kein N.	rotbraun. Niederschlag	nach kurzer Zeit gelbl. N.
Kaliumbichromat, 1 in 10	kein N.	roter N.	kein N.
Kaliumsulfocyanat, 1 in 10	kein N.	schön kryst. in warmem Wass. lösl. N.	kein N.
Natriumphosphat, 1 in 10	kein N.	weisser N.	weisser N.

Noch anders verhält sich das Quecksilbercyanid, in dessen Lösung, z. B. durch Bleiacetat ein Niederschlag entsteht; Silber-

nitrat oder Natriumthiosulfat hingegen verändern die Cyanidlösung nicht.

Silber, Antimon, Arsen, Wismut, Blei, Zinn, Kupfer, Eisen (Gold nicht) entziehen der Sublimatlösung Chlor und liefern Calomel oder metallisches Quecksilber.

Hühnereiweiss fällt noch aus sehr verdünnter Sublimatlösung einen Niederschlag, der in überschüssigem Eiweiss und in Haloïdsalzen, doch nicht in Sublimat, löslich ist und durch langes Auswaschen von Chlor befreit werden kann, aber quecksilberhaltig bleibt. Er entsteht daher nicht in den Haloïddoppelsalzen des Quecksilbers. Dergleichen meist gut krystallisirende Verbindungen geht der Sublimat mit Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium in manigfachen Verhältnissen ein.

Prüfung. Vollkommen weisser, ohne Rückstand leicht verdampfender Sublimat, welcher in den angegebenen Flüssigkeiten löslich ist, kann nicht leicht Unreinigkeiten enthalten. Nicht überflüssig ist die Prüfung auf Arsenigsäure-Anhydrid, welches in einfachster Weise mit Ammoniak ausgezogen werden kann.

Geschichte. Schon GEBER gab eine umständliche Vorschrift zur Darstellung des Sublimats vermittelst calcinirtem Eisenvitriol, Kochsalz, Alaun und Salpeter, welche ALBERTUS MAGNUS durch Weglassung der beiden letzteren Salze vereinfachte. Im XV. Jahrhundert und wohl schon früher wurde Sublimat in Venedig fabrikmässig bereitet, später in Holland.

In deutschen Apotheken, z. B. in Braunschweig, wurde „Mercurius sublimatus“ schon 1518 gehalten. OTTO TACHENIUS beschrieb 1666 sehr ausführlich, wie (ohne Zweifel in Venedig) der Sublimat vermittelst Chlornatrium und Vitriol dargestellt wurde; die Ausbeute betrug 6 pC weniger, als der Theorie entspricht. TACHENIUS hob hervor, dass der Sublimat, einmal (mit Chlor) „gesättigt“, durch öfteres erneutes Sublimiren nicht weiter verändert werde, denn die Verwandlung des Metalles in Chlorid erfolge, wie alle derartigen Reactionen, nach „Zahl,

Gewicht und Mass". Derselbe Chemiker beobachtete auch schon, dass durch Ätznatron oder Kaliumcarbonat und Natriumcarbonat in der Sublimatlösung (1 in 100 Wasser) Niederschläge von verschiedener Farbe erhalten werden können. (Vergl. oben, S. 468, auch bei Quecksilberoxyd.)

Die Darstellung des Sublimates aus Sulfat und Kochsalz lehrte KUNKEL 1716. In früherer Zeit vermutete man Vitriolöl im Sublimat, obwohl BASILIUS VALENTINUS bereits Salzsäure darin annahm. Auch Arsen hielt man der Giftigkeit wegen für einen Bestandteil des Sublimates. Er wird seit 1717 innerlich gebraucht.

§ 121. Quecksilberjodür. Mercurojodid. Hydrargyrojodid. — Hydrargyrum jodatum flavum.

Darstellung. 454 Teile Quecksilberjodid werden mit 200 Teilen Quecksilber unter Befeuchtung mit wenig Weingeist auf das genaueste zusammengerieben, getrocknet und in einem dünnwandigen Kolben über der Weingeistflamme unter fortwährendem Umschwenken rasch erhitzt, bis das anfangs dunkel rötlich-schwarze Pulver schön zinnoberrot wird und beim Erkalten gelbe Farbe annimmt. Je länger das Erhitzen fortgesetzt wird, doch ohne das Präparat zum Schmelzen zu bringen, desto dunkler violett wird es und desto reiner gelb zeigt es sich in der Kälte. Schmilzt man es in gelindester Wärme, so sublimiren schöne Krystallblättchen, gelangt aber das Jodür ins Sieden, so verdampft Quecksilberjodid, während metallisches Quecksilber, welches weit weniger flüchtig ist, zurückbleibt.

Das Jodür lässt sich auch auf andere Art erhalten, z. B. durch Zusammenreiben von 127 Teilen Jod und 200 Teilen Quecksilber, was jeweilen nur in geringer Menge und unter Benetzung mit Weingeist zu geschehen hat, um die heftige Wärmeentwickelung zu mässigen, wodurch Jod verjagt würde.

Zunächst bildet sich das rote Jodid; erst beim Abdunsten des Weingeistes entsteht auch Jodür, dessen gelbe Farbe durch

das noch unverbundene Quecksilber einen grünen Schein erhält, weil das Metall in sehr dünner Schicht bläulich aussieht. Durch anhaltendes Reiben dieses Gemenges von Metall, Jodür und Jodid kann allmählich die völlige Umwandlung desselben in ziemlich rein gelbes Jodür erreicht werden. Die Temperatur des Wasserbades führt diesen Farbenübergang sehr bald herbei, mehr aber noch das in oben angegebener Weise ausgeführte „Gelbbrennen" des Präparates.

Calomel wird durch die entsprechende Menge Jodkalium in gesättigter, wässeriger Lösung in Jodür verwandelt, ebenso wird Jodür aus Auflösungen von Quecksilberoxydulsalzen durch Jodkalium oder Jodeisenlösung gefällt. Doch ist es nicht leicht, die Zersetzung des Calomels vollständig durchzuführen und im zweiten Falle mischen sich leicht basische Salze bei.

Das in dieser oder jener Art bereitete Quecksilberjodür muss durch kurze Digestion mit verdünnter Salpetersäure (1.08) von Metall und durch wiederholtes Ausziehen mit warmem Weingeist von Jodid befreit und nach dem Trocknen im Dunkeln vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

Zusammensetzung.			
	Hg	200	61.2
	J	127	38.8
	Hg J	327	100.0

Eigenschaften. Das Quecksilberjodür bildet bei langsamer Sublimation in möglichst mässiger Hitze durchsichtige, gelbe Kryställchen des quadratischen (tetragonalen) Systems von 7.6 sp. Gew., welche mit den Formen des Calomels und des roten Quecksilberjodids zunächst verwandt sind.

Das pulverige Jodür ist ebenfalls gelb, sieht aber grünlich aus, wenn etwas Metall beigemischt ist. Diese Farbe nimmt das rein gelbe Jodür einigermassen an, wenn man es mit ein wenig Quecksilber unter Befeuchtung mit Weingeist zusammenreibt; ein solches Gemenge wird zwar beim Erhitzen auch rot, sieht aber nach dem Erkalten immer grünlich aus. Auch entwickelt sich mit dem Eintreten krystallinischer Structur die gelbe Farbe des Jodürs mehr und mehr. Es beginnt schon bei 70° rote Farbe anzunehmen, welche bei 200° sehr

dunkel violett wird; bei 220° erweicht es und schmilzt bei 290°. Über 300° verdampft es bei langsamer Erwärmung, am besten in möglichst flachem Kolben, ohne merkliche Zersetzung. Rasch und stark erhitzt zerfällt ein Teil des Jodürs in Metall und Jodid, welche sich beim Erkalten nicht wieder vereinigen. Gleichzeitig scheint auch Oxyjodür zu entstehen.

Das Quecksilberjodür ist weniger beständig als das Chlorür (Calomel). Am Lichte bedeckt es sich bald, im Sonnenschein fast augenblicklich, mit einer schwarzen Schicht von reducirtem Metall, langsamer im Dunkeln. Durch Jodwasserstoffsäure wird das Jodür in Metall und Jodid zerlegt, welches letztere sich in der Säure löst. Ebenso wirkt Jodkaliumlösung. Salzsäure und Schwefelsäure greifen das Quecksilberjodür nur wenig an; heisse Salpetersäure liefert beim Erkalten weisse Krystalle, $HgJ^2(NO^3)^2Hg$, welche mit Wasser in Jodid und Nitrat zerfallen.

Schüttelt man Quecksilberjodür mit Ammoniak, so geht Jodid in Lösung und das zurückbleibende schwarze Gemenge von Metall und Jodür zeigt nach dem Abdunsten des Ammoniaks auffallend grüne Farbe. Erwärmt man das Jodür mit Ammoniak, so krystallisirt aus dem erkaltenden Filtrate die wenig haltbare, weisse Verbindung HgJ^2NH^3, welche leicht Ammoniak verliert. Gesättigte Auflösung von Natriumthiosulfat zerlegt das Jodür in Metall und Jodid; aus dem farblosen Filtrate beginnt sich bei 70° schon dunkelrotes Schwefelquecksilber abzuscheiden.

Prüfung. Das Präparat muss ohne Rückstand flüchtig sein. Wasser, Weingeist oder warme verdünnte Salpetersäure (1.08 sp. Gew.), mit Quecksilberjodür kurze Zeit geschüttelt, müssen Filtrate liefern, welche durch Schwefelwasserstoff nicht gefärbt werden; Weingeist und Wasser dürfen dabei auch bei kurzem Aufkochen nicht saure Reaction annehmen. Salpetersäure wird erkannt, indem man das Jodür mit viel concentrirter Schwefelsäure schüttelt und an ihre Oberfläche, nachdem sie wieder klar geworden, gesättigte Eisenvitriollösung treten lässt.

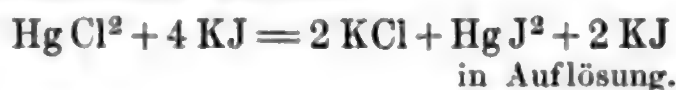
Mit Rücksicht auf die geringe Haltbarkeit des Präparates ist ein grösserer Vorrat desselben unstatthaft; oberflächlich schwarz gewordenes Jodür kann wieder gelb „gebrannt" und durch Weingeist von Jodid befreit werden.

§ 122. Quecksilberjodid. Mercurijodid. Hydrargyrijodid. Hydrargyrum bijodatum rubrum.

Vorkommen. Das angeblich in Mexico aufgefundene Quecksilberjodid scheint durch Selenquecksilber gefärbtes Chlorür gewesen zu sein.

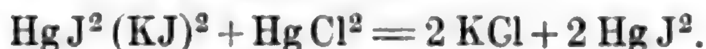
Bildung. 2 Atome Jod vereinigen sich unter starker Erhitzung beim Zusammenreiben mit 1 At. Quecksilber. Wie aus den Erörterungen bei Quecksilberjodür hervorgeht, entsteht das Jodid leichter und ist beständiger als ersteres. Aus den Auflösungen der Hydrargyriverbindungen, mit Ausnahme des Cyanids, wird durch Jodmetalle Quecksilberjodid gefällt. Bei 250° vermag das Jod selbst dem Sublimat das Metall zu entreissen: $4\,J + Hg\,Cl^2 = 2\,J\,Cl + Hg\,J^2$.

Lässt man Sublimatlösung in überschüssiges Jodkalium fallen, so entsteht ein Niederschlag von Quecksilberjodid, der sich beim Umschütteln auflöst:



$$Hg\,Cl^2 + 4\,KJ = 2\,KCl + \underbrace{Hg\,J^2 + 2\,KJ}_{\text{in Auflösung}}$$

Fügt man noch ebensoviel Sublimat bei, so scheidet sich alles Quecksilber als Jodid aus:



$$Hg\,J^2\,(KJ)^2 + Hg\,Cl^2 = 2\,KCl + 2\,Hg\,J^2.$$

Darstellung. Nach den beiden vorhergehenden Gleichungen sind erforderlich 271 Teile Sublimat und 332 Jodkalium; in runder Zahl 4 Teile $Hg\,Cl^2$, gelöst im zwanzigfachen Gewichte Wasser, und 5 Teile KJ im doppelten Gewichte Wasser. Statt des Jodkaliums kann auch Eisenjodür dienen. Beim Zusammengiessen fällt das Jodid als amorphes Pulver nieder, welches nach dem Auswaschen getrocknet und im Dunkeln aufbewahrt wird.

Man erhält das Jodid krystallinisch, wenn man zu 20 Teilen Quecksilber, welche mit 200 Teilen Weingeist geschüttelt werden, allmählich 25.4 Teile Jod, oder soviel einträgt, dass zuletzt auch bei gelindem Erwärmen keine Entfärbung mehr eintritt. Das noch im Weingeist gebliebene Jodid kann mit Wasser ausgefällt oder durch Abdestilliren des Alcohols schön krystallisirt gewonnen werden. Beim Zusammenreiben des Metalles mit Jod, selbst unter Befeuchtung mit Weingeist, bildet sich ein jodürhaltiges Präparat, das allerdings durch Erhitzen verbessert werden kann.

Zusammensetzung.			Dampfdichte Wasserstoff = 1, Luft = 1		
Hg	200	44.1	1 Vol. Hg	100	6.98
2 J	254	55.9	1 „ Jod	127	8.70
HgJ^2	454	100.0	1 Vol. Jodid	227	15.68

Eigenschaften. Aus heiss gesättigten Auflösungen des Quecksilberjodids in Aceton, Eisessig, absolutem Alcohol, Amylalcohol, Salpetersäure von 1.2 sp. Gew. oder concentrirter Salzsäure erhält man prachtvoll rote, oft octaëdrische Krystalle des tetragonalen Systems von 6.2 sp. Gew. bei 15°. Bis ungefähr 140° erhitzt, verändern sie sich nicht, nehmen aber in höherer Temperatur gelbe Farbe an und schmelzen bei 248° zu einer roten Flüssigkeit, welche auffallend weniger dunkel aussieht, als das Jodür HgJ. Zugleich beginnt die Verdampfung des Jodids, welches bei 349° siedet und sich unzersetzt, aber in gelben Kryställchen an den Glaswänden verdichtet. Diese nehmen in der Kälte wieder die rote Farbe an, was rasch durch die ganze Masse und unter geringer Erwärmung stattfindet; durch Reibung kann man diese Farbenänderung befördern.

Die aus den oben genannten Auflösungen niederfallenden roten Krystalle, z. B. aus der Eisessig-Lösung, sind häufig von gelben begleitet. Aus heissem, entwässertem Glycerin krystallisirt das Quecksilberjodid gelb, seine Lösung in Aceton und Alcohol wird durch Wasser gelb gefällt, ebenso bildet sich im ersten Augenblicke gelbes Jodid, wenn Jodkalium und

Sublimat in wässeriger Lösung gemischt werden. Die gelben Krystalle des Jodids gehören dem rhombischen Systeme an; die Lupe lässt die rautenförmigen gelben Blättchen leicht von den rechtwinkeligen roten unterscheiden. Bei dem Übergange der gelben in die rote Farbe können auch wohl einzelne rote Krystalle rhombische Formen behalten. Dieses lässt sich z. B. sehr gut mit Hülfe von Glycerin beobachten; sättigt man dasselbe bei etwa 200^0 mit rotem Quecksilberjodid, so krystallisiren bei langsamer Abkühlung sehr blassgelbe, rhombische Blättchen heraus und das Microscop zeigt auch ganz gleich geformte von roter Farbe, also Pseudomorphosen, deren Menge sehr langsam zunimmt. In heissem Amylalcohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff sind die gelben Jodidkrystalle leichter löslich, als die roten; nach dem Erkalten bilden sich wieder gelbe, in einigen Stunden rot werdende Krystalle.

In Wasser ist das Quecksilberjodid so wenig löslich (ungefähr 1 in 30000 bei 15^0), dass das bei Siedehitze ablaufende Filtrat durch Schwefelwasserstoff nur eben braun gefärbt, nicht gefällt wird. Dagegen vermögen ungefähr 100 Teile absoluten Alcohols bei 18^0 schon 1 Teil des Jodids aufzunehmen.

Von Auflösungen der Haloïdsalze, besonders auch von Salmiak, wird das Quecksilberjodid reichlich gelöst.

Durch Ammoniak wird es in ein braunes Gemenge von $NH^2(Hg\text{-}O\text{-}Hg)J$ und HgJ^2NH^3 (oder $N^2H^6HgJ^2 + HgJ^2$) verwandelt; beim Erwärmen geht letztere Verbindung nebst Jodammonium in Lösung und liefert bei langsamer Abkühlung grosse, weisse Krystallblätter, welche an der Luft bald wieder zu äusserst lebhaft glänzenden Körnern von Jodid werden.

Mit wässerigem Kali oder Natron geschüttelt, wird das Quecksilberjodid in der Kälte zum grösseren Teil gelöst, zum Teil in gelbrotes Oxyjodid verwandelt. Beim Erwärmen fällt rotes Oxyd aus dem farblosen Filtrat. Weingeistiges Alkali liefert eine gelbe Lösung, aus welcher besonders beim Erwärmen gelbes Quecksilberoxyd niederfällt.

Die geringste Menge von Traubenzucker, Milchzucker oder

arseniger Säure, welche der Lösung des Quecksilberjodids in Ätznatron oder Soda zugesetzt wird, veranlasst Abscheidung von Quecksilber, was bei Gegenwart von Rohrzucker nicht erfolgt.

Am Lichte zersetzt sich das Jodid HgJ^2 weit weniger, als das Jodür HgJ.

Prüfung. Das Quecksilberjodid muss beim Erhitzen auf mehr als 150° vollkommen gelb werden und sich in höherer Temperatur ohne Rückstand verflüchtigen. Mit dem zwanzigfachen Gewichte siedenden Weingeistes von 0.830 sp. Gew. muss es eine farblose, auch nach Verdünnung mit gleichviel Wasser nicht sauer reagirende Lösung geben, welche beim Erkalten den grössten Teil des Jodids auskrystallisiren lässt. Im Filtrate wird durch Ammoniak ein brauner Niederschlag (Oxyd oder Oxyjodid?) hervorgerufen; überschüssiges Kalkwasser fällt gelbes Quecksilberjodür aus, indem ein Teil des Jods in Lösung bleibt.

Das Quecksilberjodid muss von 200 Teilen siedender Sodalösung (1 in 2 Wasser) aufgenommen werden; beim völligen Erkalten dieser Auflösung scheidet sich erst rotes, hierauf gelbes Jodid ab, letzteres allmählich ebenfalls in rot übergehend. Das alkalische Filtrat enthält alsdann kein Quecksilber mehr. Von gesättigter Natriumthiosulfatlösung wird das Quecksilberjodid in der Kälte sehr reichlich aufgelöst; beim gelinden Erwärmen scheidet sich rotes, beim Kochen schwarzes Schwefelquecksilber, gemengt mit Jodür und Metall, ab. Kaltes oder heisses Wasser, sowie Essigsäure (1.040) dürfen aus dem Präparate nichts aufnehmen.

Geschichte. Gelbes und rotes Quecksilberjodid wurden 1813 von Colin dargestellt.

§ 123. Schwefelquecksilber. Zinnober. — Hydrargyrum sulfuratum rubrum.

Vorkommen. Vergl. Quecksilber § 11. Als Farbematerial dient nur fabrikmässig erhaltener Zinnober.

Darstellung. Man sublimirt ein genau gemischtes Gemenge von Schwefel mit dem sechsfachen Gewichte Quecksilber aus eisernen Gefässen in eiserne oder irdene Vorlagen. In Idria (siehe § 11, S. 42) nimmt man die Mischung in „Rotirfässchen“ vor und erhitzt den „Mohr“ (das schwarze Quecksilbersulfid) langsam in birnförmigen, gusseisernen Kolben mit Blechhelm. Nach 15 Minuten erfolgt eine Detonation, worauf man die Verdampfung des überschüssigen Schwefels abwartet und alsdann einen thönernen, innen glasirten Helm samt Vorlage ankittet und bei einer Beschickung mit 58 kg Mohr 4 Stunden auf die Sublimation verwendet. In einzelnen Fabriken wird durch Zusatz von 1 pC Schwefelantimon, $Sb^2 S^3$, welches unverändert zurückbleibt, das Feuer des Zinnobers erhöht. Dieses ist bei dem auf trockenem Wege dargestellten Präparate dunkler, als bei dem auf nassem Wege gewonnenen Zinnober. Sehr beträchtliche Mengen desselben werden in China, z. B. in Hongkong, durch Sublimation dargestellt.

Statt das schwarze, durch Zusammenreiben seiner Bestandteile entstehende Schwefelquecksilber zu sublimiren, kann man ihm auch durch Digestion mit Lösungen von Schwefelammonium oder alkalischer Schwefelmetalle die rote Farbe geben. Zu diesem Zwecke reibt man 100 Teile Quecksilber mit 38 Teilen Schwefel trocken zusammen, rührt 25 Teile Ätzkali in 150 Teilen Wasser dazu und erhält den Brei einige Stunden auf 50°, bis sich das feurigste Rot zu entwickeln beginnt, worauf man das Gemenge noch längere Zeit wiederholt in niedrigerer Temperatur rührt und abwechselnd wieder auf 50° erwärmt. Noch zweckmässiger ist es, das Gemenge in Schüttelmaschinen zu behandeln; statt des Schwefelkaliums kann auch Natriumthiosulfat dienen. Wenn der Zinnober die lebhafteste hellrote Farbe erlangt hat, verdünnt man die Mischung mit Wasser, sammelt denselben, wäscht ihn mit Wasser und zuletzt mit Salpetersäure aus und trocknet ihn bei Lichtabschluss.

Zusammensetzung.	Hg	200	86.2
	S	32	13.8
	HgS	232	100.0

Die Dampfdichte des Zinnobers ist zu 5.39 (Luft = 1) gefunden worden; er zerfällt also bei der Verdampfung in seine Bestandteile:

1	Vol.	Hg	6.930
1	„	S^2	4.420
2	Vol.	HgS	11.350
1	„	HgS	5.675

Eigenschaften. Deutliche Krystalle des Zinnobers lassen sich künstlich nicht leicht erhalten; auch die in der Natur vorkommenden rhomboëdrischen Formen des hexagonalen Systems, von nahezu 8 sp. Gew., sind selten gut ausgebildet. Aus der Lösung des Zinnobers in Schwefelkalium, auch bei der Sublimation desselben, bilden sich gelegentlich messbare Kryställchen, häufiger krystallinische, sehr leicht zerreibliche Krusten. Feingemahlen ist der Zinnober ein je nach der Darstellung in verschiedenen Farbenstufen auftretendes rotes Pulver, das bei 250° braun, in höherer Temperatur schwarz wird und beim Erkalten schwarz bleibt oder bei noch lebhafterer Erhitzung wieder rot wird. Über der einfachen Weingeistflamme erweicht er im Glasrohre, ohne zu schmelzen, und sublimirt sehr langsam, indem sich ein schwarzes Gemenge von Schwefelquecksilber, Metall und Schwefel verdichtet und Schwefeldioxyd entweicht. In höherer Temperatur bei Luftabschluss sublimirter Zinnober bildet nach der Abkühlung schön rote Krystallkrusten. Bei vollem Luftzutritte verbrennt der Schwefel des Zinnobers zu SO^2 (vergl. Quecksilber § 11).

Aber schon bei gewöhnlicher Temperatur, zumal im Sonnenscheine, büsst der Zinnober wenigstens an der Oberfläche die rote Farbe ein; verschiedene Sorten desselben zeigen in dieser Hinsicht abweichendes Verhalten. Fein gepulverte Metalle, die unter siedendem Wasser auf Zinnober einwirken, z. B. Kupfer, Zink, Eisen, Zinn, auch Antimon, entziehen demselben den Schwefel. Schon mit Wasser auf Messing oder Kupfer geriebener Zinnober schwärzt (amalgamirt) die blanke Oberfläche der ersteren. Bei Gegenwart von Zink und wässeriger Säure verliert das Schwefelquecksilber den Schwefel in Form von

SH^2; ebenso wirkt concentrirte Jodwasserstoffsäure: $HgS + 2HJ = HgJ^2 + SH^2$. — Pulveriges Magnesium wirkt selbst in siedendem Wasser schwach auf den Zinnober, da es sich nur schwer mit Schwefel verbindet. Durch siedende concentrirte Schwefelsäure wird aus demselben Sulfat SO^4Hg gebildet und Schwefeldioxyd und Schwefel abgeschieden. Heisse Salpetersäure von 1.4 sp. Gew. zersetzt den Zinnober nicht, wohl aber wird er in geschlossenem Rohre bei 120° von derselben rasch gelöst. Königswasser liefert schon in der Kälte unter Schwefelabscheidung Chlorid und Schwefelsäure.

Von Schwefelkalium und Schwefelnatrium wird der Zinnober bei Gegenwart von ätzendem Alkali zu Sulfosalzen gelöst, von denen z. B. $HgSK^2S + 5OH^2$ und $(HgS)^2K^2S$ krystallisirbar sind. Durch Wasser und Säuren, auch durch Schwefelwasserstoff, wird aus denselben schwarzes, amorphes Schwefelquecksilber abgeschieden; wenn jedoch die Auflösung dieser Schwefelsalze langsam Kohlensäure anzieht, so krystallisiren auch wohl dunkelrote Prismen von Zinnober heraus.

Ammoniak greift den Zinnober nicht an; tropft man Silbernitrat (3 in 200 Wasser) dazu, so erhält man schwarzes Schwefelsilber und salpetersaures Quecksilber:

$$HgS + 2NO^3Ag = Ag^2S + (NO^3)^2Hg.$$

Von Natriumthiosulfat-Lösung wird der Zinnober nicht aufgenommen.

Prüfung. Der Zinnober muss sich vermittelst des Weingeistlämpchens im Reagensrohr ohne Rückstand verflüchtigen lassen; zur Sublimation von 1 Decigramm sind leicht schon einige Minuten erforderlich. Erwärmte Natronlauge von 1.33 sp. Gew., welche mit fein zerriebenem Schwefelquecksilber geschüttelt wird, darf nach Verdünnung auf Zusatz von Salzsäure weder Schwefelantimon noch Schwefelarsen fallen lassen. Warme Salpetersäure von 1.2 sp. Gew. soll nach Digestion mit dem Zinnober im Wasserbade keinen Abdampfungsrückstand liefern, was z. B. bei Verfälschnng mit Mennige der Fall wäre; diese würde auch beim Übergiessen mit Salzsäure Chlorentwickelung veranlassen.

Quecksilberjodid wird durch Ausziehen mit Weingeist und mit Ammoniak erkannt (S. 473 und 477).

Geschichte. Unter Kinnabari scheint THEOPHRAST wohl rotes Schwefelquecksilber verstanden zu haben, später wurde es aber mit Minium und mit dem Drachenblutharze aus Socotra zusammengeworfen. Letzteres führt z. B. bei DIOSCORIDES den Namen Kinnabari.

Rotes Schwefelquecksilber diente im Altertume in der Malerei; die Araber, z. B. GEBER, hatten dafür die eigentlich ihrer Sprache fremde, nicht erklärte Bezeichnung Usifur oder Zondjefor, welche auch in der mittelalterlichen Pharmacie Deutschlands vorkommt, übrigens bei den Arabern bisweilen auch für Minium und sogar für die Blüten des Carthamus tinctorius gebraucht wurde.

ALBERTUS MAGNUS und THEOPHILUS waren mit der Sublimation des Zinnobers vertraut; er wurde damals in Venedig fabrikmässig dargestellt. Im XIII. Jahrhundert war „Vermiloun", wie der Zinnober damals hiess, in London mit einem Eingangszolle belegt.

Die Bildung des roten Quecksilbersulfids beim Schütteln von BOYLE's flüchtiger Schwefeltinctur (Schwefelammonium) mit Quecksilber war zwar 1687 schon wahrgenommen worden, aber die practische Darstellung des Zinnobers auf nassem Wege wurde erst 1797 durch KIRCHHOFF angegeben. Den endgültigen Beweis, dass darin kein Sauerstoff vorhanden sei, lieferten PROUST (1801) und SÉGUIN (1814).

§ 124. Schwarzes Schwefelquecksilber. — Hydrargyrum sulfuratum nigrum.

Vorkommen. Neben dem Zinnober findet sich, wiewohl selten, auch schwarzes erdiges Schwefelquecksilber in der Natur.

Bildung. Beim Zusammenreiben der beiden Elemente entsteht HgS, und zwar unter geringer Wärmeentwickelung, wenn 1 Atom von jedem genommen wird; schwarzes Quecksilbersulfid

bildet sich auch schon, wenn man das Metall mit Schwefel und heissem Wasser schüttelt. Das auf nassem Wege aus Quecksilbersalzen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium gefällte Schwefelquecksilber ist immer schwarz, Natriumthiosulfat hingegen liefert rotes Schwefelquecksilber, das sich in der Wärme allerdings leicht schwärzt. Zinnober geht bei mässiger Erhitzung in die schwarze Form über. Die Verbindung ist unter allen Umständen HgS; Hg^2S ist nicht darstellbar.

Darstellung. Zum officinellen Gebrauche benutzte man früher nicht sowohl das schwarze amorphe Schwefelquecksilber in reiner Form, als vielmehr die durch Zusammenreiben gleicher Gewichtsteile gereinigten Schwefels und Quecksilbers bei gelinder Erwärmung sehr leicht entstehende Verbindung HgS, gemengt mit Schwefel. Die Vereinigung des Metalles mit dem Schwefel wird durch Zusatz einer geringen Menge Ammoniak beschleunigt. Das Präparat wird alsdann ausgewaschen und getrocknet.

Eigenschaften. In chemischer Hinsicht verhält sich das schwarze Schwefelquecksilber, von dem etwaigen Schwefelüberschusse abgesehen, wie das rote, nur ist das erstere leichter zersetzbar.

Prüfung. Man zieht durch wiederholtes Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff beigemischten Schwefel aus, wägt den Rückstand und untersucht ihn wie den Zinnober. Zum Zwecke genauerer Beurteilung wird jener Rückstand in der eben erforderlichen Menge Königswasser gelöst und das Metall vermittelst phosphoriger Säure aus der stark concentrirten, dann wieder sehr verdünnten Lösung als Calomel ausgefällt, getrocknet und gewogen. Phosphorige Säure erhält man nach S. 162. — An Salpetersäure von 1.2 sp. Gew. darf das Präparat kein Quecksilber abgeben.

Geschichte. Schwarzes Quecksilbersulfid, *Äthiops mineralis s. mercurialis*, wurde zu Anfang des XVII. Jahrhunderts von TURQUET DE MAYERNE durch Zusammenreiben der Elemente in der Wärme dargestellt. Dass der Zinnober beim Erhitzen

schwarz werde, wurde zu Anfang des XVIII. Jahrhunderts hervorgehoben. LUDOLF stellte 1752 schwarzes Schwefelquecksilber auf nassem Wege dar und 1757 wurde es als *Pulvis hypnoticus* zu arzneilicher Anwendung empfohlen.

§ 125. Quecksilberoxydulnitrat. — Hydrargyrum nitricum oxydulatum.

Darstellung. Man übergiesst 3 Teile gereinigtes Quecksilber in der Kälte mit 4 Teilen Salpetersäure von 1.185 sp. Gew., erwärmt nach einigen Tagen die Flüssigkeit gelinde, nur eben bis zur Auflösung der Krystalle, giesst von dem noch übrigen Quecksilber ab und lässt das Nitrat in der Kälte krystallisiren. Die Auflösung erfolgt unter Entwickelung von Stickoxyd, das sich alsbald zu Untersalpetersäure oxydirt:

$$\underset{3.200=600}{3\,Hg} + \underset{4.63=252}{4\,NO^3H} = 2\,OH^2 + 3\,NO^3Hg + NO.$$

252 Teile NO^3H sind enthalten in 840 Teilen der erwähnten Salpetersäure; selbst ohne den geringen Überschuss von Quecksilber, den das obige Verhältnis darbietet, entsteht in der Kälte doch nur Oxydulsalz.

Da grössere Krystalle viel Mutterlauge einschliessen können, so ist es zweckmässig, durch Auflösung des Salzes in wenig warmem Wasser (nötigenfalls unter Zusatz von wenig Salpetersäure, um eine klare Lösung zu erhalten) und Umrühren während des Erkaltens kleine Krystalle darzustellen, welche nach dem Abtropfen auf einer porösen Thonplatte getrocknet werden.

Zusammensetzung.	NO^3Hg	262	87.92
	$2\,OH^2$	36	12.08
	$NO^3Hg + 2\,OH^2$	298	100.00

Ausser diesem, am gewöhnlichsten auftretenden Nitrate kann man auch Salze mit 1 oder mit 3 Mol. Krystallwasser, sowie wasserfreies Nitrat darstellen und nicht selten erhält man Gemenge dieser verschiedenen Salze. Schon das Nitrat

$NO^3 Hg OH^2$ scheint aus der wasserfreien Verbindung und derjenigen mit $2 OH^2$ zu bestehen.

Eigenschaften. Das neutrale oder normale Hydrargyronitrat mit 2 Mol. OH^2 krystallisirt in sehr grossen, glänzenden, monoklinen Tafeln, oft von rhomboëdrischem Aussehen, oder in Säulen. Die Krystalle riechen nach Salpetersäure, verwittern in trockener Luft, schmelzen bei 70°, geben dann Wasser ab und zerfallen: $2 NO^3 Hg = 2 Hg O + 2 NO^2$ (vergl. § 23, S. 82).

In ungefähr gleichviel warmem Wasser löst sich das Salz klar, jedenfalls erfolgt dieses nach Zusatz von Salpetersäure. Durch kaltes Wasser wird das neutrale Nitrat in wenig lösliche, weisse, basische Salze und freie Säure zerlegt.

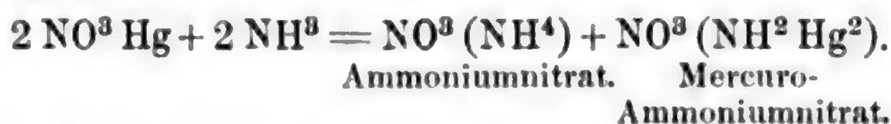
Steigert man die Menge des Wassers, welches man auf das Nitrat einwirken lässt, oder zerlegt man basische Salze in der Wärme mit viel Wasser, so erhält man auch basische Nitrate von gelber Farbe. Die Zusammensetzung, namentlich auch der Krystallwassergehalt der basischen Hydrargyronitrate wechselt daher je nach Umständen erheblich. Es scheint, dass dieselben meist der allgemeinen Formel $(NO^3)^m Hg^{12} (OH)^o$ entsprechen, in welcher $m + o = 12$; ihr Gehalt an Salpetersäure verrät sich nicht durch den Geruch.

Die Auflösung des neutralen Nitrates in 1 Teil Salpetersäure von 1.185 sp. Gew. und 2 Wasser, das *Millon'sche Reagens*, erteilt Proteïnstoffen eine rote Färbung, welche sich z. B. auch auf der Haut einstellt, wo sie von der Salzlösung befeuchtet wird, nicht auf Papier. Infolge der Reduction des Nitrates zu Metall werden die geröteten Hautstellen bald schwarz.

Sorgfältig getrocknetes, von Mutterlauge freies Hydrargyronitrat, welchem für sich saure Reaction zukommt, liefert mit Kochsalzlösung einen Niederschlag von Calomel und eine neutrale Lösung: $NO^3 Hg + Na Cl = Hg Cl + NO^3 Na$.

Die verdünnte Auflösung des Quecksilberoxydulnitrates gibt mit Ammoniak einen schwarzen, amorphen, in Essigsäure ganz oder doch grösstenteils löslichen Niederschlag, „*Mercurius*

solubilis Hahnemanni“, im wesentlichen folgender Gleichung entsprechend:



$$2\,NO^3\,Hg + 2\,NH^3 = NO^3\,(NH^4) + NO^3\,(NH^2\,Hg^2).$$

Ammoniumnitrat. Mercuro-Ammoniumnitrat.

Der Niederschlag ist das Nitrat eines Ammoniums, worin 2 Atome einwertigen Quecksilbers die Stelle von 2 H einnehmen.

Das aufgelöste Hydrargyronitrat eignet sich leicht Sauerstoff an und geht in Oxydsalz über, was verzögert oder verhindert wird, wenn man die Flüssigkeit über metallischem Quecksilber stehen lässt.

Prüfung. Mit wenig warmem Wasser muss das Salz ohne Abscheidung von Quecksilber oder Oxyd eine klare Lösung geben. Ein derartiger Niederschlag würde durch Anwesenheit basischen Oxydulsalzes bedingt sein, welches durch heisses Wasser in Metall und basisches Oxydsalz zerlegt wird:

$$2\,(NO^3\,Hg + Hg\,OH) = 2\,Hg + (NO^3)^2\,Hg\,.\,Hg\,(OH)^2.$$

basisches Oxydulnitrat. basisches Oxydnitrat.

Bei weiterer Einwirkung von Wasser liefert letzteres Salz allmählich Oxyd. Zerreibt man das normale Quecksilberoxydulnitrat mit überschüssiger Kochsalzlösung, so darf das neutrale Filtrat durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium nicht gefällt, sondern höchstens bräunlich gefärbt werden. Aus der Auflösung des neutralen Nitrates in Wasser oder verdünnter Salpetersäure wird durch Salzsäure das Metall als Calomel niedergeschlagen; das Filtrat darf keinen Verdampfungsrückstand geben.

Geschichte. Basilius Valentinus bereitete Quecksilbernitrate, Vitriolum Mercurii, und empfahl ihre Auflösungen als innerliches Heilmittel. Libavius hob 1597 hervor: „Cutis humana rubescit solutione hydrargyri in aqua forte“, Boyle stellte ein Jahrhundert später „Mercursalpeter“ dar. Bergmann erkannte 1775 das abweichende Verhalten der Nitrate des Quecksilbers zu Reagentien, je nachdem sie dem Oxydul oder dem Oxyd entsprechen.

§ 126. Mercuriammoniumchlorid. — Weisser Präcipitat. Hydrargyrum präcipitatum album.

Darstellung. Bringt man Sublimat mit überschüssigem Ammoniak zusammen, so fällt das Quecksilber in Gestalt dieser unkrystallisirbaren Verbindung, als sogenannter weisser Präcipitat, nieder und Salmiak geht in Lösung. Diese ist neutral, wenn die nachstehenden Verhältnisse eingehalten werden:

$$\underset{271}{HgCl^2} + \underset{34}{2\,NH^3} = NH^4Cl + NH^2HgCl$$

weisser Präcipitat, Mercuriammoniumchlorid.

Auf 271 Sublimat werden also 340 Teile zehnprozentiges Ammoniak erforderlich sein. Da es jedoch eine ganze Anzahl dem weissen Präcipitat ähnlicher Verbindungen gibt, wie z. B. den bei Überschuss von Sublimat leicht auftretenden Körper $(HgCl^2)^3 N^2 H^4 Hg$, so muss das Ammoniak vorwalten, damit andere Quecksilberderivate des Ammoniums ausgeschlossen bleiben.

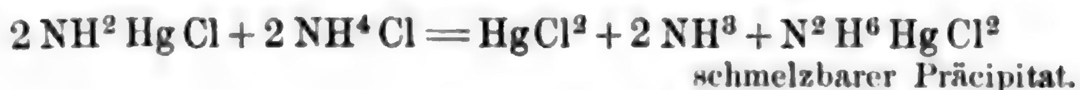
Man löst daher 2 Teile Sublimat in 40 Teilen warmen Wassers, lässt die *vollständig* abgekühlte Flüssigkeit unter Umschütteln in 3 Teile Ammoniak fallen und sammelt den Niederschlag, sobald er sich gut abgesetzt hat; die klare Flüssigkeit muss deutlich alkalisch reagiren. Wenn das Präparat auf dem Filtrum ziemlich trocken erscheint, wäscht man es nach und nach mit geringen Mengen kalten Wassers nur eben solange aus, bis rotes Lackmuspapier kaum noch durch die abfliessenden Tropfen gebläut wird. Durch längeres Auswaschen, besonders mit heissem Wasser, wird aus dem Präcipitat Ammoniumchlorid weggeführt. Nach vorsichtigem Auswaschen wird derselbe, vor Licht geschützt, an trockener Luft ausgebreitet und schliesslich bei 30° getrocknet.

Statt des caustischen Ammoniaks kann auch das Carbonat zur Fällung des weissen Präcipitates dienen.

Zusammensetzung.	NH^2	16	6.4
	Hg	200	79.5
	Cl	35.5	14.1
	NH^2HgCl	251.5	100.0

Als Salmiak zu betrachten, worin H^2 durch zweiwertiges Hg ersetzt ist. Die entsprechende Hydrargyroverbindung $NH^2 Hg^2 Cl$ ist das schwarze, beim Schütteln von Calomel mit Ammoniak entstehende Pulver (Seite 463), worin Hg einwertig auftritt.

Eigenschaften. Auf der Zunge entwickelt der Präcipitat trotz seiner Unlöslichkeit einen styptischen Geschmack. Wasser nimmt davon in der That so wenig auf, dass z. B. durch Ammoniak in 37 000 Teilen Wasser, welche 1 Teil Sublimat enthalten, noch eine Trübung von weissem Präcipitat entsteht. Es gibt überhaupt kein Lösungsmittel für diesen, selbst concentrirte warme Auflösungen von Ammoniumsalzen, welche man mit Präcipitat schüttelt, enthalten denselben nicht mehr unverändert. Bei 70° mit einem Überschusse des letzteren digerirte Salmiaklösung (1 in 10) setzt beim Erkalten den sogenannten schmelzbaren Präcipitat ab, eine Verbindung, die sich schon durch ihre Krystallisationsfähigkeit vom Präcipitat unterscheidet; ausserdem entweicht Ammoniak:



$$2\,NH^2\,Hg\,Cl + 2\,NH^4\,Cl = HgCl^2 + 2\,NH^3 + \underbrace{N^2\,H^6\,Hg\,Cl^2}_{\text{schmelzbarer Präcipitat.}}$$

Auch in Natriumthiosulfat löst sich der Präcipitat schon in der Kälte unter Ammoniakentwickelung; die Lösung gibt bei mässigem Erwärmen rotes, beim Aufkochen schwarzes Schwefelquecksilber und beim Eindampfen entsteht braunes Oxysulfid. Der von dem Thiosulfat nicht aufgenommene, überschüssige Präcipitat wird in die gelbe, schon Seite 476 angedeutete Verbindung $NH^2\,(Hg.O.Hg)\,Cl$ übergeführt, welche auch unter Ammoniakentwickelung entsteht, wenn Präcipitat in der Kälte mit Ätznatron, Kali oder Kalkwasser übergossen oder mit den entsprechenden Carbonaten gekocht wird. Man erhält die gleiche gelbe Verbindung, wenn Präcipitat anhaltend mit kaltem Wasser ausgewaschen, oder nur kurze Zeit mit heissem Wasser geschüttelt wird:

$$2\,NH^2\,Hg\,Cl + OH^2 = NH^4\,Cl + NH^2\,(Hg.O.Hg)\,Cl.$$

Bei sehr langsamer, gleichmässiger Erhitzung bis 360° färbt sich der weisse Präcipitat gelb, verliert Ammoniak, gibt ein Sublimat von Quecksilberchlorid-Ammoniak (Q) und hinterlässt rötliche Schuppen:

$$6\,NH^2\,Hg\,Cl = 3\,NH^3 + NH^3\,Hg\,Cl^2 + (N\,Hg^2\,Cl)^2\,Hg\,Cl^2$$

Quecksilberchlorid-Ammoniak Q. — rote Schuppen.

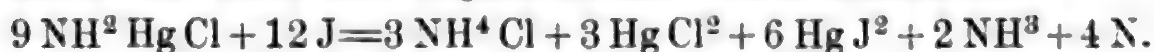
Über 360° zerfallen die letzteren in 2 N, Hg und 4 Hg Cl. Die Verbindung Q lässt sich betrachten als

$$Hg\,Cl^2\,(NH^4\,Cl)\,NH^2\,Hg\,Cl.$$

Durch Auflösung von 2 Mol. Salmiak und 1 Mol. Quecksilberchlorid in Wasser erhält man Krystalle des analogen Salzes $Hg\,Cl^2\,(NH^4\,Cl)^2\,OH^2$.

Die gewöhnlichen Mineralsäuren, auch concentrirte Essigsäure, lösen, besonders in der Wärme, den Präcipitat zu Ammoniumsalz und Quecksilbersalz.

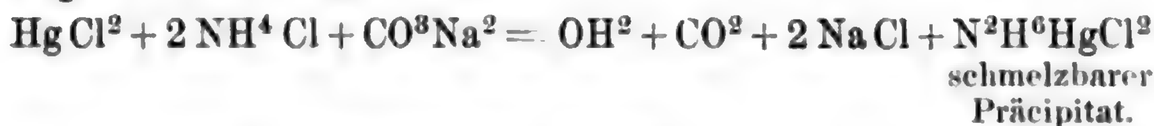
Jod, Brom und Chlor mit Präcipitat zusammengebracht, bemächtigen sich eines Teiles des Quecksilbers und setzen Stickstoff und Ammoniak in Freiheit. Diese Zersetzung erfolgt nach kurzer Zeit unter Verpuffung, wenn man z. B. 3 Mol. Präcipitat und 4 Atom Jod trocken zusammenreibt; schüttelt man das Gemenge von 2.26 g Präcipitat und 1.52 g Jod in einem möglichst kleinen Kölbchen mit 6.5 cc Wasser, so entwickeln sich Stickstoff und Ammoniak unter gefahrlosen, stundenlang andauernden Explosionen. Durch gelinde Erwärmung lässt sich diese Reaction beschleunigen; ersetzt man das Wasser durch Alcohol, so nimmt sie *gefährliche Heftigkeit* an (Jodtinctur mit Präcipitat!). Die Zersetzung des Präcipitates durch Jod kann man folgendermassen veranschaulichen:



$$9\,NH^2\,Hg\,Cl + 12\,J = 3\,NH^4\,Cl + 3\,Hg\,Cl^2 + 6\,Hg\,J^2 + 2\,NH^3 + 4\,N.$$

Die auf der rechten Seite der Gleichung angeführten Producte lassen sich bei dieser Zersetzung allerdings nachweisen, aber der Verlauf der letzteren ist ohne Zweifel noch mehr verwickelt; die Verpuffungen gehen vermutlich von Jodstickstoff ($NH\,J^2$ oder NJ^3?) aus, der sich anfangs bilden mag und alsbald wieder zerfällt.

Der schon erwähnte *schmelzbare Präcipitat* ist als amorphes Pulver einfacher zu gewinnen durch Eingiessen von kalter Sublimatlösung in ein Gemenge von Salmiak und Soda, nach folgenden Verhältnissen:



$$Hg Cl^2 + 2 NH^4 Cl + CO^3 Na^2 = OH^2 + CO^2 + 2 Na Cl + \underbrace{N^2 H^6 Hg Cl^2}_{\text{schmelzbarer Präcipitat.}}$$

Seine Zusammensetzung, mag man sie nun durch die Formel $NH^2 Hg Cl + NH^4 Cl$ oder durch $Hg (NH^3 Cl)^2$ ausdrücken, ist zurückzuführen auf 2 Atome fünfwertigen Stickstoffes, diejenige des gewöhnlichen Präcipitates auf 1 Atom; in beiden Verbindungen ist das Quecksilber zweiwertig. — Der dem letzteren entsprechende Jodpräcipitat ist nicht bekannt, wohl aber die Verbindung $N^2 H^6 Hg J^2$. Diesen „schmelzbaren Jodpräcipitat" erhält man aus der Lösung von Quecksilberjodid und Jodkalium in viel Ammoniak.

Vom Ammoniak abgeleitete organische Basen zeigen zu Quecksilber ein ähnliches Verhalten, so unter andern das Phenylamin oder Anilin $NH^2 C^6 H^5$. Tropft man Sublimatlösung zu dessen siedender Lösung in 40 Teile Wasser, so fällt ein amorpher gelblicher Niederschlag, Phenyl-Quecksilberpräcipitat $\overbrace{H C^6 H^5 Hg Cl}^{N}$ nieder. Mit weingeistigem Jod zersetzt, liefert er die Chlorwasserstoffsäuresalze und Jodwasserstoffsäuresalze des Dijodanilins $NH^2 C^6 H^3 J^2$ und Monojodanilins $NH^2 C^6 H^4 J$.

Im Gegensatze zu dem gewöhnlichen Präparate $NH^2 Hg Cl$ verflüssigt sich der schmelzbare Präcipitat bei mässigem Erhitzen im Glasrohre unter Entwickelung von Stickstoff und Ammoniak. Aus dem Rückstande werden durch Wasser Salmiak und Sublimat gelöst, während Calomel bleibt. Zu Säuren, heissem Wasser und Jod verhält sich der schmelzbare Präcipitat wie der andere.

Prüfung. Mit kaltem Wasser geschüttelt, gibt der reine Präcipitat ein neutrales Filtrat, in welchem sich auf Zusatz von Silbernitrat ein in Salpetersäure unlöslicher Niederschlag bildet; versetzt man das Filtrat mit Kalkwasser, so entwickelt

sich Ammoniak. Wenn man den Präcipitat mit Weingeist anreibt und Jodkalium (1 in 9 Wasser) dazu tropft, so entsteht gewöhnlich gelbes Jodid, welches im Laufe einiger Stunden in die rote Form (§ 122, S. 475) übergeht, sofern es nicht von vornherein rot auftritt.

In Weingeist ist der Präcipitat noch weniger löslich als in Wasser; sein Verhalten in der Hitze, seine Löslichkeit in Salpetersäure, in Salzsäure, in heissem Eisessig, in Natriumthiosulfat, die Umkrystallisirbarkeit, sind überdies bezeichnend genug, um Verwechselungen oder Verfälschungen auszuschliessen.

Geschichte. RAIMUND LULLUS fällte wohl zuerst aus der mit Salmiak gemischten Auflösung des Hydrargyri-Nitrats mittelst Pottasche „perfectum praecipitatum", das er schon schmelzbar fand. OTTO TACHENIUS hob 1666 hervor, dass die Auflösung des Quecksilberchlorids in verschiedener Weise durch Alkalien gefällt werde (vergl. Seite 471), namentlich erhielt er mit Ammoniak einen weissen Niederschlag. Später, z. B. bei N. LÉMERY und bei BOERHAAVE, wurde aber auch der auf nassem Wege dargestellte Calomel als Praecipitatum album bezeichnet; ersterer bereitete zuerst das unschmelzbare Präparat mit Sublimatlösung und Ammoniak, hielt es aber für Calomel. KUNKEL nannte zwar beide Niederschläge Lac mercurii, war aber der Eigentümlichkeit des Calomels wohl bewusst. Später bezeichnete man den hier besprochenen Niederschlag als Mercurius praecipitatus albus, daher es üblich geblieben ist, den Präcipitat in der deutschen Sprache als Masculinum zu betrachten. Durch WÖHLER wurde 1838 der Unterschied zwischen dem schmelzbaren und dem officinellen Präcipitate aufgeklärt.

XV. Kupfersalze.

§ 127. Neutrales Kupferacetat. — Cuprum aceticum.

Darstellung. Durch Auflösen basischer Acetate in Essig und Abdampfen der Flüssigkeit in kupfernen Kesseln bis zu beginnender Krystallisation; seltener wird Kupferoxyd in Essigsäure gelöst.

Zusammensetzung.

$(C^2 H^3 O^2)^2 Cu$	181	91
OH^2	18	9
$(C^2 H^3 O^2)^2 Cu + OH^2$	199	100

Eigenschaften. Dieses Acetat krystallisirt in sehr ansehnlichen, kurzen, monoklinen Prismen von 1.914 sp. Gew. und so gesättigt dunkelgrüner Farbe, dass sie selbst an den Kanten nicht durchscheinend sind, doch ein lebhaft grünes Pulver liefern.

Die Krystalle werden aufgelöst bei 15° von 15, bei Siedehitze von 5 Teilen Wasser und bei 70° von 14 Teilen Weingeist (0.830 sp. Gew.); ein geringer Zusatz von Essigsäure genügt nötigenfalls zur Herstellung einer klaren Lösung. Durch Salzsäure wird ihre schön grünlich-blaue Farbe sehr abgeschwächt. Das Kupferacetat schmeckt widerlich schrumpfend und wirkt giftig.

Das Krystallwasser entweicht erst über 100°, begleitet von sehr geringen Mengen Essigsäure; zwischen 240° und 260° geht kupferhaltiger Eisessig (§ 195) über. Hierauf sublimiren äusserst leichte, weisse Flocken von Cuproacetat $(C^2 H^3 O^2)^2 Cu^2$, welche sich krystallinisch an den Retortenhals anlegen, aber leicht grün werden, indem sich hier wieder Cupriacetat bilden kann. Mit Wasser übergossen, zerfällt das in trockenem Zustande sehr wohl haltbare Cuproacetat in gelbes Kupferoxydulhydrat und Cupriacetat. Zuletzt folgen Kohlensäure, dann auch Aceton und andere brennbare Dämpfe, während mit Kohle gemengtes Kupfer und seine Oxyde in der Retorte zurückbleiben. Auf Platinblech erhitzt, verglimmt das Acetat mit grün ge-

säumter Flamme. Die Auflösung desselben kann ohne Veränderung aufgekocht und eingedampft werden; bei anhaltendem Kochen beginnt bald Essigsäure zu entweichen, indem sich allmählich das bei Grünspan (§ 128) genannte basische Salz (*α*) in feinen microscopischen Nadeln abscheidet. Dieses bildet sich reichlicher, aber nicht deutlich krystallinisch und von mehr grüner Farbe, wenn neutrales Kupferacetat kurze Zeit mit Weingeist gekocht wird. Bei längerem Kochen erhält man Kupferhydroxyd und nach kurzer Zeit ist die Flüssigkeit frei von Kupfer, sofern eine grosse Menge Weingeist angewendet wird.

Im Glasrohre erhitzt, verliert der blaue Grünspan unter heftiger Dampfentwickelung Wasser und Essigsäure, wohl auch Aceton und andere Zersetzungsproducte der letzteren. Gleichzeitig werden Kupferoxyd, Kupferoxydul und metallisches Kupfer höchst fein zerteilt in Form dichter, brauner, dann roter, zuletzt schwarzer Wolken fortgerissen; der Grund des Rohres bedeckt sich mit metallischem Belege.

Von Säuren, wie auch von Ammoniak wird der Grünspan bis auf einen geringen Rückstand aufgelöst, welcher nicht mehr als 4 pC betragen darf.

Prüfung. Siehe den vorhergehenden und den nächsten Abschnitt.

Geschichte. Das neutrale Acetat scheint Basilius Valentinus gekannt zu haben; die Fabricanten nannten es später *destillirten Grünspan,* vermutlich in der Absicht, die Bereitungsart desselben zu verheimlichen. Die Bildung von Grünspan bei Berührung von Kupfer mit feuchten Weintrestern war schon Theophrast, Plinius, Dioscorides und den Arabern des frühern Mittelalters wohl bekannt. Plinius gab sogar an, dass eisenhaltiger Grünspan (Aerugo) einem mit Galläpfelaufguss getränkten Papier schwarze Farbe verleihe.

In Montpellier bestand 1411 bedeutende Grünspanfabrikation. Die in Deutschland im XV. Jahrhundert und wohl schon früher vorkommenden Namen Grünspan und Spangrün scheinen sich auf Spanien zu beziehen.

§ 128. Basisches Kupferacetat. Grünspan. — Cuprum aceticum basicum. Aerugo.

Darstellung. Man überlässt Weintrester der Essiggärung und bringt damit Kupfer in Berührung, welches schon zum gleichen Zwecke gedient hatte, oder nun mit Grünspanlösung befeuchtet wird. Die Kruste, welche sich nach einigen Wochen ansetzt, wird von dem Metalle abgekratzt und mit Wasser in Kugeln oder Würfel geformt, welche nach dem Trocknen an der Luft schwer zerreiblich sind. Statt dieses in der Gegend von Montpellier üblichen Verfahrens werden in Grenoble Kupferplattten geradezu mit heissem Essig besprengt, in Schweden auch wohl mit Zeuglappen geschichtet, welche man mit Essig tränkt. Man erhält dadurch den grünen Grünspan.

Zusammensetzung. Der *blaue Grünspan* besteht der Hauptsache nach aus der folgenden Verbindung, begleitet von geringen Mengen anderer basischer Kupferacetate:

$(C^2H^3O^2)^2Cu$	181	75.5
$Cu(OH)^2$	97	
$5\,OH^2$	90	24.5
$(C^2H^3O^2)^2Cu, Cu(OH)^2 + 5\,OH^2$	368	100.0

Eigenschaften. Blaue Krystallschuppen oder Nadeln, welche von 60° ab unter Wasserabgabe grüne Farbe annehmen, was auch schon durch Verwitterung an der Oberfläche der im Handel vorkommenden dichteren krystallinischen Massen eintritt. Durch Wasser wird der blaue Grünspan in der Kälte allmählich, rascher in gelinder Wärme, in (α), ein an Hydroxyd reicheres, und ein daran ärmeres Acetat (β) zerlegt, indem er durch Wasseraufnahme zunächst beträchtlich anschwillt. 3 Mol. desselben geben:

$$\underset{\alpha.}{Cu(C^2H^3O^2)^2\,2\,Cu(OH)^2} \quad \text{und} \quad \underset{\beta.}{Cu(OH)^2\,2\,(C^2H^3O^2)^2Cu}$$

Diese beiden Acetate kommen auch wohl im blauen Grünspan schon vor. Das letztere wird für sich als *grüner Grünspan* dargestellt, indem man den mit warmem Wasser erhaltenen Auszug des gewöhnlichen Grünspans der Verdunstung

überlässt, oder diese durch sehr gelinde Erwärmung unterstützt. Bei Siedehitze scheidet sich aus der blauen Auflösung braunes Kupferhydroxyd ab. Die grünlich-blauen Schüppchen des Salzes β erweisen sich unter dem Microscop als aus feinen Krystallnadeln bestehend.

Auch das mehr bläulich-graue amorphe Salz α liefert beim Kochen mit Wasser das braune Kupferhydroxyd $(CuO)^3OH^2$ in äusserst feiner Verteilung, so dass es nur schwer auf dem Filtrum gesammelt werden kann.

Die bei 60° gesättigte Auflösung des Salzes in verdünnter Essigsäure liefert in der Kälte grosse rhombische Säulen $(C^2H^3O^2)^2Cu + 5OH^2$; bei 30° zerfallen sie unter Abgabe von Wasser zu feuchtem Krystallpulver des gewöhnlichen Acetates.

Wenn man 10 Teile Kupferacetat mit 25 Teilen Wasser in geschlossenem Rohre auf 200° erhitzt, so entstehen rote Krystalle von Kupferoxydul Cu^2O und blaue Krystalle von glycolsaurem Kupfer $(C^2H^3O^3)^2Cu$.

Prüfung. Die Kupferacetate sind auf Alkalimetalle und Erdmetalle zu prüfen, da die Acetate besonders der letzteren mit Kupferacetat gut krystallisirende Doppelverbindungen liefern. Auch die Abwesenheit von Ammoniak, Blei, Eisen, Zink ist festzustellen; völlig oder doch fast völlig klare Auflösung in viel Ammoniumcarbonat bürgt für Abwesenheit des Calciums, Baryums, Aluminiums. Um auf diese, auf Magnesium und Alkalien zugleich zu prüfen, beseitigt man erst das Kupfer vermittelst Schwefelwasserstoff.

Mehrere der als blaue und grüne Farben dienenden Kupferverbindungen könnten wohl mit Kupferacetat verwechselt oder vermischt werden. Blau ist das Carbonat; Schweinfurter Grün heisst ein Gemenge von Kupferacetat mit Kupferarsenit, SCHEELE's Grün ist Kupferarsenit, AsO^3HCu, Braunschweiger Grün heisst das basische Chlorid $CuCl^2(CuO)^3 4OH^2$, CASSELMANN's Grün ist $2SO^4Cu + 6CuO + 7OH^2$. Bei der Prüfung der Kupferacetate ist daher Rücksicht zu nehmen auf Kohlensäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Arsen. Letzteres wird gefunden,

wenn man das Acetat mit Ammoniak wiederholt zur Trockne abdampft, bis neu aufgegossenes Ammoniak sich nicht mehr färbt. Kocht man alsdann den Rückstand mit Wasser aus, so erhält man ein farbloses, kupferfreies Filtrat, in welchem sich das Arsen, auf Kosten des Kupferoxyds zu Arsensäure oxydirt, findet.

Geschichte. Siehe bei Grünspan.

§ 129. Kupfersulfat. Cuprisulfat. — Cuprum sulfuricum.

Darstellung. Der Kupfervitriol wird, je nach dem zu Gebote stehenden Material, in verschiedener Weise gewonnen, am einfachsten 1) aus dem allerdings in hinlänglicher Reinheit nicht eben häufig vorkommenden *Malachit* $CO^3Cu + Cu(OH)^2$, welcher nur in Schwefelsäure gelöst zu werden braucht. 2) Sehr reinen Kupfervitriol erhält man ferner durch Rösten des freilich auch nicht sehr reichlich zu treffenden *Kupferglases* oder *Kupferglanzes* Cu^2S. 3) Der weit mehr und massenhaft verbreitete *Kupferkies* $Cu^2Fe^2S^4$ liefert beim Rösten ein Gemenge der Sulfate des Kupfers und Eisens, welches zunächst durch Krystallisation getrennt werden kann, da das Eisensulfat viel leichter löslich ist. Die vollständigere Beseitigung des Eisens erfordert dann weiter die Anwendung mässiger Glühhitze, wodurch das Eisensalz in Oxyd umgewandelt, das Kupfersulfat hingegen nicht verändert wird und sich auslaugen lässt. 4) Indem man Schwefel auf das schwach glühende Metall wirft, erhält man künstliches Schwefelkupfer, welches in gelinder Hitze geröstet in Sulfat und Oxyd übergeht: $Cu^2S + 5O = SO^4Cu + CuO$. Das Gemenge wird mit der angemessenen Menge Schwefelsäure vollständig in Sulfat übergeführt. 5) Endlich wird auch das Metall oder das Oxyd mit Schwefelsäure behandelt, im ersteren Falle am besten unter Zusatz der zur Oxydirung erforderlichen Menge Salpetersäure oder nachdem z. B. Kupferabfälle einfach im Flammenofen oxydirt worden sind. Der letztere Zweck ist gleichfalls, obwohl langsamer, dadurch zu erreichen, dass man mit Schwefelsäure benetztes, oder auch mit schwefeliger Säure

in Berührung zu bringendes Kupfer der Luft aussetzt. 6) In Münzstätten, wo das Silber noch mit Hülfe von Kupfer aus der Sulfatlösung abgeschieden wird, erhält man als Nebenproduct reinen Kupfervitriol.

Um den Vitriol von oft sehr geringen Mengen Eisen zu befreien, muss letzteres in Ferrisalz übergeführt werden. Man erreicht dieses, indem man den gepulverten Vitriol unter öfterem Umrühren einige Zeit in der Wärme mit gleichviel Wasser stehen lässt, welchem eine geringe Menge Salpetersäure zugesetzt wurde. Wenn eine durch mehrmaliges Abdampfen von der Salpetersäure befreite Probe der Auflösung nach angemessener Verdünnung nicht mehr entfärbend auf Kaliumpermanganat wirkt, so ist alles Ferrosalz oxydirt. Man beseitigt nunmehr die Salpetersäure, indem man den Vitriol wiederholt mit viel Wasser zur Trockne abdampft, fällt hierauf aus einer Portion mit Natronlauge eine kleine Menge Kupferhydroxyd, filtrirt es, wäscht es aus und bringt es noch feucht in die eisenhaltige Vitriollösung. Nach kurzer Digestion scheidet sich allmählich das Eisen als Ferrihydroxyd aus. Es gelingt auch wohl, sehr kleine Mengen Eisen zu beseitigen, wenn die Kupfervitriollösung unter möglichst reichlichem Luftzutritte mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd geschüttelt wird. In demselben Masse wie das Ferrosalz in Ferrisalz übergeht, wird durch das Kupferhydroxyd Ferrihydroxyd gefällt.

Zusammensetzung.	SO^4	96	63.9
	Cu	63	
	$5\,OH^2$	90	36.1
	$SO^4Cu + 5\,OH^2$	249	100.0

Das Sulfat des Mangans krystallisirt bei 6° bis 30° mit $5\,OH^2$, und zwar in derselben Form wie der Kupfervitriol. Unter 6° jedoch verbindet sich das Mangansulfat mit $7\,OH^2$ und dieses ist auch der gewöhnliche Wassergehalt der Sulfate des Cobalts, Eisens, Magnesiums, Nickels und Zinks (§ 117). Ein Eisenvitriolkrystall in eine übersättigte Kupfervitriollösung gebracht, kann allerdings die Ausscheidung des wenig haltbaren Salzes $SO^4Cu + 7\,OH^2$ herbeiführen.

Eigenschaften. Die schön blauen, leicht in ansehnlicher Grösse anschiessenden Krystalle des Kupfervitriols, von 2.330 sp. Gew. bei 15°, gehören dem triklinen System an. Sie verwittern nur an sehr trockener Luft, und zwar nur oberflächlich, und geben über Schwefelsäure selbst in einer Woche nur 1 Mol. OH^2 ab; bei noch längerem Verweilen über der Säure, besonders in höherer Temperatur, verliert der Vitriol noch 2 Mol. OH^2 mehr. Verweilt er kurze Zeit bei 100° oder einige Tage bei 15° im luftverdünnten Raume, so geht er ebenfalls in $SO^4Cu + OH^2$ über. Das letzte Mol. OH^2 wird erst in Temperaturen über 200° losgerissen. Über der einfachen Gaslampe wird der Kupfervitriol, ohne dass Verflüssigung eintritt, bald vollständig entwässert und zersetzt sich schliesslich, bei Weissglut, in CuO, SO^3, SO^2 und O. Das entwässerte Sulfat ist fast weiss, aus der Luft zieht es sehr rasch wieder $5\,OH^2$ an; mit Wasser befeuchtet, erhitzt es sich beträchtlich. Jenes Verhalten des Sulfates lässt sich zur Anfertigung von Stiften benutzen, indem man das entwässerte Salz in Papierhülsen presst und ihm allmählich Wasser zuführt.

Auf Kupfer, welches in geschlossenen Gefässen mit concentrirter Schwefelsäure übergossen ist, entstehen allmählich farblose Krystalle des wasserfreien Sulfates.

Rührt man gepulverten Vitriol mit $2^1/_2$ Teilen Wasser von 15° an, so tritt nur eine geringe Temperaturerniedrigung ein.

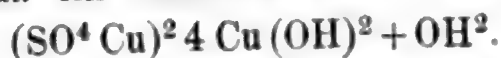
Mit 2.4 Teilen Wasser von 17° oder mit 0.55 Teilen von 100° bildet der Kupfervitriol schön blau gefärbte Lösungen, welche in dünner Schicht im zurückgeworfenen Lichte, besonders bei künstlicher Beleuchtung, grün erscheinen. Durch Zusatz von Salzsäure oder Chlornatrium und anderen Chloriden wird die Vitriollösung, namentlich in der Wärme, rein grün; viel kaltes Wasser macht die Flüssigkeit wieder blau, aber nochmals erwärmt, geht sie wieder in grün über.

In concentrirter Salzsäure löst sich der Vitriol unter Erkältung und gibt bei weiterer Abkühlung grüne Nadeln von Kupferchlorid, $CuCl^2 + 2\,OH^2$, indem Schwefelsäure verdrängt wird; digerirt man die Flüssigkeit mit metallischem Kupfer,

so fällt auf Zusatz von Wasser weisses Chlorür $Cu^2 Cl^2$ in microscopischen Tetraëdern heraus.

Wird der Vitriol in 1000 Teilen Wasser gelöst, so ist die blaue Farbe bei Schichten von einigen Centimetern Mächtigkeit kaum noch wahrnehmbar, tritt aber hervor, wenn man Natriumacetat zugibt, da Kupfersalze organischer Säuren stärker gefärbt zu sein pflegen, als die anorganischen Kupfersalze. Doch wird die genannte Vitriollösung durch Soda oder Ammoniak noch viel deutlicher blau; selbst in der Lösung, die nur $^1/_{5000}$ Kupfersulfat enthält, eben noch wahrnehmbar. Die Krystallnadeln des Vitriols, welche aus gesättigter Lösung durch Schütteln mit Weingeist erhalten werden, bieten im auffallenden Lichte einen schwach bräunlichen Schimmer dar, welcher auch schon an dem gepulverten Salze wahrzunehmen ist.

Setzt man eine bei 15° gesättigte Auflösung des Kupfervitriols während einiger Stunden einer Temperatur von 120° aus, so scheidet sich ein Teil desselben in blassgrünen, körnig-krystallinischen Krusten des basischen Salzes $(SO^4 Cu)^2\, 4\, Cu\, O\, (OH^2)^3$ ab, welches in der Mutterlauge bald wieder verschwindet, aber für sich in Wasser wenig löslich ist. Auch durch lange andauerndes Kochen der Kupfervitriollösung unter gewöhnlichem Drucke erhält man ein basisches Salz:



$$(SO^4 Cu)^2\, 4\, Cu\, (OH)^2 + OH^2.$$

Prüfung. Der Kupfervitriol krystallisirt leicht mit anderen Sulfaten zusammen und ist daher besonders auf Eisen, Zink, Magnesium, Aluminium, Kalium und Natrium zu untersuchen. Man fällt zu diesem Zwecke seine angesäuerte, wässerige Lösung mit Schwefelwasserstoff und wäscht das Schwefelkupfer mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus. Das Filtrat darf keinen Verdampfungsrückstand liefern.

An den rohen Kupfervitriol werden in betreff der Reinheit, je nach seiner besonderen Verwendung, geringere Anforderungen gestellt; zu besonderen Zwecken dient geradezu ein aus den Sulfaten des Eisens und des Kupfers gemischter Vitriol, meist von der Krystallform des Eisenvitriols. Nur wenn der letztere weniger als $^1/_{10}$ beträgt, zeigt das Salz die Form

des Kupfervitriols und auf je 1 Mol. SO^4 die entsprechenden 5 Mol. Wasser.

Geschichte. Der Kupfervitriol, chalcanthum der Griechen, atramentum sutorium der Römer, wurde bei den Alten oft mit Grünspan und Eisenvitriol verwechselt. Schon PLINIUS schilderte die Krystallisation des ohne Zweifel stark eisenhaltigen Kupfervitriols, welcher in Spanien aus Grubenwasser erhalten werde, und hob dessen Glasglanz hervor. Der Ausdruck vitreoleum oder vitriolum, z. B. bei ALBERTUS MAGNUS, scheint sich in der That auf vitrum zu beziehen. Wie PLINIUS kannte auch GEBER den Vitriol der „Kupferinsel" Cypern, der daher bisweilen als Cuperosa bezeichnet wurde (vergl. jedoch Geschichte des Eisenvitriols). BASILIUS VALENTINUS nannte den blauen Vitriol aus Ungarn den besten und überzeugte sich, dass das daraus abgeschiedene Metall wieder Vitriol liefern könne. ANGELUS SALA zerlegte 1608 denselben laut seiner „Anatomia vitrioli" durch Destillation in schwefelige Säure (Aqua vitrioli secunda odorifera), verdünnte Schwefelsäure (Spiritus vitrioli acidus), concentrirte Schwefelsäure (Oleum vitrioli) und Kupferoxyd (Terra vitrioli nigra). HELMONT (1644) und GLAUBER (1648) gaben Vorschriften zur Darstellung des Kupfervitriols.

§ 130. Ammoniakalisches Kupfersulfat. — Cuprum sulfuricum ammoniatum.

Darstellung. Das Kupfer ist im hohen Grade zur Verbindung mit Ammoniak geneigt; Kupferoxyd oder metallisches Kupfer in Berührung mit lufthaltigem Ammoniak gehen sehr reichlich in Lösung und ebenso das frisch gefällte Kupferhydroxyd. Entwässerter Kupfervitriol erhitzt sich mit trockenem Ammoniak und liefert ein tiefblaues Pulver, $SO^4Cu + 5\,NH^3$, welches an der Luft das Ammoniak gegen ebensoviele Mol. Wasser austauscht. Während in dieser Verbindung, welche selbst über Schwefelsäure das Ammoniak festhält, alle 5 Mol. Wasser durch Ammoniak ersetzt sind, entsteht auf nassem

Wege die als *Kupfersalmiak* bezeichnete, wasserhaltige Verbindung. Man erhält sie, indem man 1 Teil gepulverten Kupfervitriols in 3 Teilen Ammoniak (0.960 sp. Gew.) auflöst und dem gewöhnlich vorhandenen Eisen Zeit gibt, sich als Hydroxyd abzuscheiden, worauf man die filtrirte Flüssigkeit in der Kälte mit 6 Teilen Weingeist von 0.830 sp. Gew. überschichtet. Statt der auf diese Weise allmählich entstehenden grossen Krystalle scheidet sich die Verbindung beim Zusammenschütteln des Weingeistes und der Lösung sofort als Krystallpulver aus. Dieses ist übrigens auch der Fall, wenn man gepulverten Kupfervitriol mit 3 Teilen Ammoniak von 0.92 sp. Gew. schüttelt; hierbei macht sich eine erhebliche Wärmeentwickelung bemerklich. — Das Präparat wird in dünner Schicht zum Trocknen ausgebreitet und sogleich in Glas aufgehoben.

Zusammensetzung.	SO^4Cu	159	64.9
	OH^2	18	7.4
	$4\,NH^3$	68	27.7
	$SO^4Cu + OH^2 + 4\,NH^3$	245	100.0

Eigenschaften. Man erhält leicht sehr lange, mit zahlreichen Flächen versehene Prismen des rhombischen Systems von prächtiger, satt blauer Farbe. Mit 1.5 Teil Wasser gibt die Verbindung eine auch bei künstlicher Beleuchtung unverändert blaue Lösung; bei Zusatz von viel Wasser fallen bläuliche oder grüne, basische Kupfersulfate heraus, während Ammoniumsulfat gelöst bleibt. Aus der gesättigten Lösung wird das Kupfer durch Zink, nur langsam durch Eisen oder Zinn, abgeschieden. Beim Schütteln mit Arsen entsteht Kupferoxydul; in Wasser gelöste arsenige Säure fällt sogleich alles Kupfer als grüngelbes Arsenit AsO^3CuH (bei 100° getrocknet). Gepulvertes Anhydrid As^2O^3 wirkt ebenso, doch langsamer.

Die Auflösung des ammoniakalischen Kupfersulfates ist nicht imstande, Baumwolle aufzulösen, wie das Kupferoxydammoniak (§ 26, S. 93).

Wenn das Präparat an der Luft liegen bleibt, verliert es alsbald Ammoniak und Wasser und verwandelt sich in ein Gemenge basischer Sulfate. Wird es auf 150° erwärmt, so bleibt

die grüne Verbindung $SO^4 Cu + 2 NH^3$, welche als Ammoniumsulfat $SO^4 (NH^4)^2$ aufgefasst werden kann, worin H^2 durch Cu vertreten ist. — Bei 200° verliert dieses *Cuprammoniumsulfat* ein Mol. NH^3 und bei 260° bleibt wasserfreies Sulfat zurück, welches sich bei raschem Erhitzen oxydulhaltig zeigt.

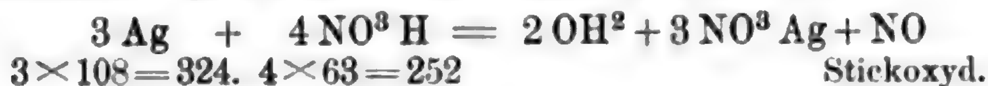
Prüfung. Man bestimmt durch gelindes Glühen den Gewichtsverlust des Präparates (= 35.1), löst den Rückstand in Wasser und untersucht ihn, wie bei Kupfervitriol angegeben. Die monoklinen, hellblauen Krystalle des Salzes $SO^4 Cu + SO^4 (NH^4)^2 + 6 OH^2$ sind nicht mit der hier beschriebenen Verbindung zu verwechseln; erstere verlieren beim Glühen 60.2 pC.

Geschichte. Die schon 1597 von LIBAVIUS wahrgenommene Blaufärbung des Messings durch Ammoniak wurde 1671 durch BOYLE zur Nachweisung des Kupfers empfohlen. Das obige Präparat ist zuerst 1693 von STISSER dargestellt und als *Arcanum epilepticum* in den Arzneischatz eingeführt worden.

XVI. Silbersalze.

§ 131. Silbernitrat. — Argentum nitricum.

Bildung. Das Silber löst sich in Salpetersäure von 1.2 sp. Gew. je nach der äusseren Beschaffenheit des Metalles, der Temperatur und der Menge der Säure in etwas verschiedener Weise. Bei nicht überschüssiger Säure in gelinder Wärme entwickelt sich reichlich Stickoxyd und die an der Luft daraus entstehenden gelbroten Dämpfe des Dioxydes NO^2:



$$\underset{3 \times 108 = 324.}{3\,Ag} + \underset{4 \times 63 = 252}{4\,NO^3 H} = 2\,OH^2 + 3\,NO^3 Ag + \underset{\text{Stickoxyd.}}{NO}$$

Wirkt überschüssige Säure auf das Silber, so bildet sich in der Kälte salpetrige Säure:

$$2\,Ag + 3\,NO^3 H = OH^2 + 2\,NO^3 Ag + NO^2 H.$$

Bei Vermeidung einer 50° übersteigenden Temperatur bleibt die Gasentwickelung beschränkt, indem hauptsächlich NO^2 entsteht und von der Salpetersäure einigermassen zurückgehalten wird. Auflösungen der niedrigeren Oxyde des Stickstoffes in concentrirter Salpetersäure zeigen blaue, grüne bis braune Farbe, die daher auch bei der Darstellung des Silbernitrates auftreten kann. — Es versteht sich, dass die Einwirkung der Säure auf das Silber anders verläuft, wenn man schwächere oder stärkere Salpetersäure anwendet.

Darstellung. Man übergiesst 324 Teile reines Silber mit 850 Teilen Salpetersäure von 1.185 sp. Gew. (etwas mehr als 252 Teile NO^3H) und unterstützt die nach einiger Zeit abnehmende Einwirkung schliesslich durch Erwärmung. Wendet man fein zerteiltes, lockeres Silber (§ 9) an, so ist es vielmehr nötig, die Reaction durch Verdünnung der Säure abzuschwächen.

Die angemessen concentrirte Flüssigkeit liefert beim Erkalten Krystalle des Nitrates, welche durch Abspritzen mit möglichst wenig kaltem Wasser und Abtropfen von der Mutterlauge befreit und an warmer, staubfreier Stelle im Dunkeln getrocknet werden. In der Mutterlauge bleiben etwaige Spuren der noch weit leichter löslichen Nitrate des Zinks und Kupfers zurück. Bei fabrikmässiger Darstellung lässt sich schon die grosse Krystallisationsfähigkeit des Silbernitrates zur Reinigung desselben benutzen.

Um die Krystalle von anhängender Säure zu befreien, werden sie in möglichst gelinder Hitze geschmolzen und aus warmem Wasser umkrystallisirt.

Zusammensetzung.	NO^3	62	36.5
	Ag	108	63.5
	NO^3Ag	170	100.0

Eigenschaften. Die meist tafelförmigen, oft sehr ansehnlichen Krystalle des Silbernitrates, von 4.34 sp. Gew., gehören dem rhombischen Systeme an. Bei sorgfältigster Darstellung verändern sie weder rotes, noch blaues Lackmuspapier und sind für sich, auch in wässeriger Lösung, selbst monatelang

dem Sonnenscheine ausgesetzt, vollkommen lichtbeständig, nicht aber bei Gegenwart organischer Stoffe. Auf diese wirkt das Silbernitrat in vielen Fällen energisch zerstörend und wird seinerseits reducirt; dieses tritt rascher ein bei dem neutralen Salze, als bei solchem, das noch eine kleine Menge Salpetersäure zurückhält.

Die Haut, Papier, Leinwand u. s. w. werden z. B. durch das Nitrat schwarz gefärbt; die Flecken lassen sich beseitigen durch Überführung derselben in Jodsilber, indem man sie mit weingeistiger Jodlösung befeuchtet. Das Jodsilber und das überschüssige Jod verschwinden beim Waschen mit concentrirter Lösung von Natriumthiosulfat. Ebenso gelingt die Reinigung durch Befeuchtung der Flecke mit Salzsäure und sofortige Behandlung mit concentrirter Auflösung des *(sehr giftigen!)* Cyankaliums.

Zur Auflösung bedarf das Silbernitrat nur 0.82 Teile Wasser von 0°, 0.527 bei 15°. Die gesättigte wässerige Lösung siedet erst bei 125°. — 1 Teil des Salzes wird ferner aufgenommen von 26 Teilen Weingeist (0.817 sp. Gew.) bei 15°, von 5 Teilen bei Siedehitze.

Concentrirte Salpetersäure vermag nur wenig Silbernitrat aufzulösen.

Das salpetersaure Silber schmilzt im Glasrohre schon über der einfachen Weingeistflamme bei 224° ohne Zersetzung zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder zu einer rein weissen, krystallinischen Masse erstarrt. Längere Zeit in höherer Temperatur in Fluss erhalten, zeigt das nach dem Erkalten in Wasser gelöste Salz schwach alkalische Reaction, bedingt durch Silberoxyd Ag^2O, welches hierbei, neben Nitrit, NO^2Ag, entsteht. In der Glühhitze zerfallen beide Verbindungen unter Entwickelung von Sauerstoff, Stickstoffdioxyd und Stickstoff. Das Nitrit wird am Lichte sehr leicht schwarz, indem es sich, wenigstens oberflächlich, mit Metall bedeckt: $2NO^2Ag = NO + NO^3Ag + Ag$. Noch rascher tritt dieses in Berührung mit organischen Stoffen ein. Das beim Schmelzen des salpetersauren Silbers leicht auf-

tretende Nitrit, wie übrigens auch das Oxyd, vermindert daher ganz wesentlich die Haltbarkeit des Nitrates.

Aus der Auflösung desselben wird durch ätzende Alkalien und alkalische Erden, auch durch Magnesia und Magnesia alba, alles Silber als braunes Ag^2O gefällt; dieses liefert, in Ammoniak gelöst, nach vorsichtigstem (!) Trocknen auf Filtrirpapier, schwarzes, äusserst gefährlich explodirendes Knallsilber, $Ag^2O(NH^3)^2$.

Versetzt man wässerige Silbernitratlösung nur ebensolange mit Ammoniak, als ein Niederschlag entsteht, so liefert das Filtrat beim Eindampfen Krystallnadeln NO^3AgNH^3, welche durch das Licht, wie auch schon durch Wasser unter Abscheidung von Silber zersetzt werden.

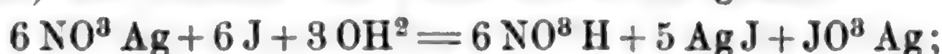
Durch Mischung concentrirter Silbernitratlösung mit starkem Ammoniak im Überschusse erhält man eine farblose Lösung, woraus grosse rhombische Prismen $NO^3Ag(NH^3)^2$ krystallisiren, die sich am Lichte schwärzen und in der Wärme einen Silberspiegel geben.

In metallischem Zustande wird das Silber aus der Nitratlösung durch viele Metalle abgeschieden, z. B. durch Blei, Zinn, Cadmium, Zink, Kupfer, Quecksilber, auch durch Arsen, Antimon und Wismut. Aus concentrirter Silberlösung fällt langsam krystallinisches Metall heraus, wenn stundenlang Wasserstoff hindurchgeführt wird; nach einiger Zeit verwandelt sich das Silber in Berührung mit der in Freiheit gesetzten Säure in Nitrit NO^2Ag, welches schwer lösliche Salz schliesslich in gelben Säulen herauskrystallisirt. War die Auflösung des dem Versuche unterworfenen Silbernitrates verdünnt, so vermag die freie Säure nicht, das anfangs ausgeschiedene Silber in Nitrit überzuführen.

Organische Stoffe wirken sehr ungleich auf die Silbernitratlösung; mit einigen wenigen, wie z. B. mit Chinin und Caffeïn, tritt das Salz ohne weiteres zu gut krystallisirenden Verbindungen zusammen. Auch diejenigen Substanzen, welche die Reduction herbeiführen, zeigen grosse Unterschiede. Sehr rasch reduciren die Aldehyde, besonders Aldehydammoniak

und Chloralhydrat, dem eine Spur Ammoniak zugesetzt wird, auch Milchzucker und Traubenzucker. Siedende, mit einer Spur Ammoniak versetzte Lösung einer dieser Zuckerarten, in welche nur wenig Silbernitratlösung (1.7 in 100 Wasser) fällt, wird gelb und fluorescirt; etwas mehr Ammoniak veranlasst die Ausscheidung von sehr lockerem Silber, welches bei angemessener Verdünnung in Form eines schön spiegelnden Wandbeleges erhalten wird. Anders verhält sich Rohrzucker (vergl. § 237).

Durch gepulvertes Jod wird aus Silbernitrat (17 in 1000 Wasser) ein Gemisch von Jodid und Jodat gefällt:



$$6\,NO^3Ag + 6\,J + 3\,OH^2 = 6\,NO^3H + 5\,AgJ + JO^3Ag;$$

das Filtrat reagirt stark sauer.

Das geschmolzene und in Stangen gegossene Silbernitrat, *Höllenstein*, *Argentum nitricum fusum*, ist, bei mässiger Hitze dargestellt, eine glänzend weisse, sehr spröde, auf dem Bruche strahlig krystallinische Masse, welcher die Eigenschaften des krystallisirten Nitrates zukommen. Um den Stangen die zu chirurgischen Zwecken erforderliche grössere Festigkeit zu geben, haben manche Pharmacopöen für den Höllenstein einen Zusatz von Kaliumnitrat eingeführt. Unzweckmässigerweise beträgt dieser Salpeter nach einigen Vorschriften das Doppelte vom Gewichte des Silbernitrates. Wird ein solches Gemenge geschmolzen, so entstehen darin ganz erhebliche Mengen von Salpetrigsäuresalz, was aus den oben, Seite 503, angedeuteten Gründen besser vermieden würde. Es genügt, 98 Teile Silbernitrat mit 1 bis 2 Teilen Salpeter zu schmelzen, um einen wenig brüchigen Höllenstein zu erhalten.

Aus Auflösungen des Silbernitrates, welchen man Kaliumnitrat beimischt, lässt sich die Verbindung $(NO^3)^2AgK$ in ansehnlichen Prismen erhalten; auch mit den Nitraten des Ammoniums, Natriums, Lithiums, Rubidiums vereinigt sich das Silbernitrat.

Prüfung. Für die Receptur ist neutrales oder doch jedenfalls nicht entschieden sauer reagirendes, salpetersaures Silber zu verlangen, sei es in krystallisirter, sei es in geschmolzener

Form. Es darf nicht durch teilweise Reduction sein vollkommen weisses Aussehen eingebüsst haben, was unvermeidlich eintritt, wenn das Nitrat in Berührung mit organischen Stoffen aufbewahrt wird; Amiant oder Glasperlen dienen dazu besser. Fällt man die Silbernitratlösung mit Salzsäure, so muss das Filtrat im Wasserbade ohne Rückstand verdampfen. Enthielte das Silbernitrat Blei oder Wismut, so würde das Filtrat durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Mit Schwefelsäure prüft man die Silberlösung auf Blei erst nach gehöriger Verdünnung, weil Silbersulfat selbst in der Wärme 80 bis 90 Teile Wasser zur Lösung erheischt. Es ist zweckmässig, hierbei die Flüssigkeit zum Sieden zu erhitzen, um die Salpetersäure zu verjagen, da diese lösend auf Bleisulfat wirken würde.

Handelt es sich um salpeterhaltiges Silbernitrat, das bei einigermassen beträchtlichem Zusatze von Kaliumnitrat nur noch undeutlich krystallinisch erscheint, so ist dieses aus dem Filtrate vom Chlorsilber durch wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure zu gewinnen und nötigenfalls bei 100° getrocknet dem Gewichte nach zu bestimmen. Die Gegenwart des Kaliumnitrates lässt sich erkennen, indem man das verdächtige Silbernitrat mit Stärkemehl vermischt nach und nach in einem geräumigen Porzellantiegel einträgt und vorsichtig glüht. Reines Nitrat hinterlässt metallisches Silber, so dass der Verpuffungsrückstand keine Reaction auf Lackmuspapier ausübt. Bei Gegenwart von Kaliumnitrat entsteht Kaliumhydroxyd, welches durch Wasser ausgezogen und mit Lackmuspapier nachgewiesen wird.

Anderseits kann das Silber als Chlorsilber oder durch Kupferdraht metallisch ausgefällt und gewogen oder aber, weit zweckmässiger, durch titrirte Auflösung von Kaliumsulfocyanat (Rhodankalium) oder Kochsalz nach Anleitung der volumetrischen Analyse bestimmt werden.

Geschichte. Auf Leinwand altägyptischer Mumien wurden einmal Silberflecke nachgewiesen und daraus auf die Bekanntschaft der Ägypter mit dem Silbernitrate geschlossen, welche

immerhin noch weiterer Beweise bedürftig erscheint. — GEBER verstand, das Nitrat in Krystallen darzustellen und ALBERTUS MAGNUS besprach die schwer von der Haut zu tilgenden Flecke, welche dieses Salz erzeuge. ANGELUS SALA machte um 1608 auf die ätzenden Wirkungen des „Magisterium argenti oder der Crystalli Dianae" aufmerksam und lehrte dieselben schmelzen. Lapis infernalis kommt in deutschen Apothekentaxen zu Ende des XVII. Jahrhunderts vor; krystallisirt hiess das Salz auch oft Vitriolum Lunae.

XVII. Goldsalze.

§ 132. Natriumgoldchlorid. — Auri-natrium chloratum.

Das Gold löst sich in Königswasser (§ 44) zu einer rotgelben, in concentrirtem Zustande braunroten Flüssigkeit, aus welcher bei Überschuss von Gold und Salzsäure gelbe, zerfliessliche Prismen und Octaëder, $AuCl^3 HCl + 4 OH^2$, erhalten werden.

Fein zerteiltes Gold gibt im Chlorstrome Au^2Cl^4, welches bei 250° in Metall und Chlorid $AuCl^3$ zerfällt; letzteres sublimirt im raschen Chlorstrome bei 300°. Auch durch heisses Wasser wird das Dichlorid in gleicher Art zerlegt; aus der abgegossenen Flüssigkeit krystallisirt bei sorgfältigem Eindampfen die dunkel rotgelbe Verbindung $AuCl^3 + 2 OH^2$, welche bei 150° das Wasser abgibt, bei 185° in $AuCl$ übergeht und schliesslich in die Elemente zerfällt.

Mit Chloriden, Bromiden, Jodiden des Ammoniums, der Alkalimetalle, des Calciums, Strontiums, Baryums und des Magnesiums geht das Goldchlorid, $AuCl^3$, krystallisirbare Ver-

bindungen ein. So z. B. das folgender Formel entsprechende Natriumgoldchlorid:

$NaCl$	58.5	14.7
Au	196.0	49.4
$3Cl$	106.5	26.8
$2OH^2$	36.0	9.1
$AuCl^3NaCl + 2OH^2$	397.0	100.0

Man erhält dieses in grossen, rhombischen Prismen, wenn man die im Wasserbade hergestellte concentrirte Lösung von Goldchlorid und Kochsalz über Ätzkalk stehen lässt. Das Salz hält hier, wie im Wasserbade, das Krystallwasser zurück.

Die Pharmacopöen haben nicht diese bestimmte Verbindung, sondern eine Mischung derselben mit Chlornatrium aufgenommen; für die Handhabung des Präparates in der Receptur ist es in der That zweckmässig, dasselbe, gleichsam mit Kochsalz verdünnt, vorrätig zu halten. Pharmacopoea Germanica z. B. lässt 65 Teile Gold in Königswasser (65 Teile Salpetersäure von 1.185 sp. Gew. und 240 Teile Salzsäure von 1.124 sp. Gew.) auflösen, mit 200 Teilen Wasser verdünnt im Wasserbade eindampfen und mit 100 Teilen Kochsalz zur Trockne bringen. 65 Gold geben 100.8 $AuCl^3$ und würden sich mit 19.4 Chlornatrium nebst Wasser zu 131.6 des obigen Doppelchlorides vereinigen. Das Präparat ist demnach gemischt aus: $AuCl^3NaCl + 2OH^2$ 131.6 und Kochsalz 80.6 Teilen; 100 Teile desselben enthalten 47 Teile $AuCl^3$, entsprechend 30.6 Teilen Gold.

Ein solches Gemenge, von der gelben Farbe des reinen Doppelsalzes, ist mehr als dieses geneigt, Wasser anzuziehen, ganz besonders, wenn versäumt wurde, reines Chlornatrium zu nehmen; das Präparat muss schon deswegen sorgfältig aufgehoben, sowie mit Rücksicht auf die leicht eintretende Reduction, welcher die Goldsalze unterliegen, vor Staub geschützt werden. Dem Lichte widersteht es in reinem Zustande sehr wohl.

Die gelbe, Lackmus rötende Lösung des Chlorides färbt die Haut dauernd rot; durch die verschiedensten reducirend

wirkenden anorganischen und organischen Stoffe wird das Gold abgeschieden und bildet z. B. beim Kochen der verdünnten Lösung mit Oxalsäure einen zarten violetten Spiegel.

Ammoniak fällt aus der Lösung braungelbes Knallgold $Au^2 O^3 (NH^3)^4$, welches durch Schlag und Druck unter heftiger Verpuffung in Stickstoff, Wasser, Ammoniak und Metall zerlegt wird. Weder Kali und Natron, noch ihre Carbonate erzeugen Niederschläge, weil das Hydroxyd $Au(OH)^3$ sich den Alkalien gegenüber wie eine Säure verhält und lösliche Salze bildet; die von dem Hydroxyd abzuleitende Metagoldsäure $AuO(OH)$ ist z. B. anzunehmen in dem krystallisirbaren Salze $AuO^2K + 3OH^2$. Ebenso gibt die Goldlösung mit Magnesia die entsprechende braune, aber nicht in Wasser lösliche Verbindung $(AuO^2)^2Mg$, gemengt mit Goldsäure, $Au(OH)^3$.

Kaliumsulfocyanat ruft in der Auflösung des Aurinatriumchlorides einen gelbroten, äusserst fein krystallinischen Niederschlag hervor, welcher beim Umschütteln wieder leicht verschwindet. Ammoniak erzeugt in dieser Lösung keinen Niederschlag mehr; setzt man Natron zu, so färbt sich das Gemisch blau und lässt Gold fallen.

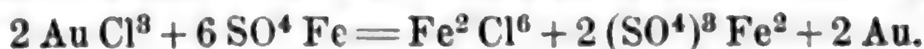
Das durch Schwefelwasserstoff erhaltene braunschwarze Schwefelgold ist in Cyankalium leicht löslich, weniger in Schwefelammonium.

Jodkalium zu Goldlösung getropft, veranlasst die Abscheidung von Jod und gelbem Goldjodid AuJ; bei mehr Jodkalium bildet sich grünes Jodid AuJ^3 und noch weiterer Zusatz von Jodkalium wirkt lösend; Schwefelkohlenstoff nimmt aus der Mischung viel Jod auf.

Bromkalium erzeugt keine Fällung, da Goldbromid in Wasser leicht löslich ist.

Prüfung. Diese hat sich hauptsächlich auf den Goldgehalt zu beziehen. Man reducirt zu diesem Zwecke das Goldchlorid durch Einleiten von Schwefeldioxyd, oder erwärmt die mit Schwefelsäure versetzte Auflösung einer gewogenen Menge von ungefähr 1 g des Salzes in 100 Teilen Wasser mit einem

Überschusse von Oxalsäure oder Eisenvitriol während einiger Stunden: $2\,AuCl^3 + 3\,C^2H^2O^4 = 6\,HCl + 6\,CO^2 + 2\,Au$ und



$$2\,AuCl^3 + 6\,SO^4Fe = Fe^2Cl^6 + 2\,(SO^4)^3Fe^2 + 2\,Au.$$

Nicht weniger gut eignet sich zur Abscheidung des Goldes eine Auflösung von Chloralhydrat, welche man mit Kali aufkocht; die Reduction erfolgt auf Kosten der vom Chloral (nach § 187) gelieferten Ameisensäure.

Beim Glühen verliert das Natriumgoldchlorid nur schwer das an Gold gebundene Chlor, so dass der Goldgehalt auf diese Art nicht leicht mit Genauigkeit bestimmt werden kann.

Enthält das Präparat freie Säure, so erzeugt ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab in der Nähe desselben Nebel.

Geschichte. Aurum potabile, Panacea auri, Tinctura solis, Essentia auri hiessen berühmte, goldhaltige Arzneimittel, zu deren Bereitung während des Mittelalters bis in unsere Zeit zahlreiche Vorschriften gegeben wurden. Die meisten Präparate enthielten wohl Goldchlorid, einige jedoch Schwefelsalze des Goldes, z. B. Auflösung von Schwefelgold in Schwefelkalium. Durch Zusätze von Äther, Alcohol, ätherischen Ölen musste das Gold aus diesen Präparaten bald abgeschieden werden.

Schon von BOERHAAVE (1732) und früher wurde die Darstellung kochsalzhaltigen Natriumgoldchlorides gelehrt; 1811 empfahl es J. A. CHRESTIEN in Paris aufs neue gegen lymphatische Krankheiten und Syphilis, gegen welche die Goldpräparate auch früher gedient hatten.

Krystallisirtes Goldchlorid hatte schon BASILIUS VALENTINUS beobachtet.

XVIII. Bleisalze.

§ 133. Bleiacetat. Bleizucker. — Plumbum aceticum.

Darstellung. Bleizucker wird gewonnen, indem man Bleioxyd in bleiernen oder verzinnten kupfernen Pfannen in Essigsäure auflöst. Die bis zu angemessener Concentration eingedampfte und geklärte, saure Flüssigkeit liefert in hölzernen Kästen oder Steingutgefässen Krystalle, welche weiterer Reinigung bedürftig sind, wenn nicht reine Essigsäure verwendet worden war. Beim Trocknen des Bleizuckers wird die Temperatur von 25° nicht überschritten.

Zusammensetzung.	Pb	206.4	85.73 (Pb + 2 $C^2H^3O^2$)
	2 $C^2H^3O^2$	118.0	
	3 OH^2	54.0	14.27
	$(C^2H^3O^2)^2Pb + 3\,OH^2$	378.4	100.00

Eigenschaften. Die Krystalle des Bleizuckers, von 2.54 sp. Gew., erreichen leicht ansehnliche Grösse und gehören dem monoklinen Systeme an. Sie sind von geringer Härte und verwittern in trockener, warmer Luft; schon bei 40° erfolgt die Entwässerung in kurzer Zeit. Auch beim Stehen über Schwefelsäure oder beim Schütteln mit absolutem Alcohol gibt das Bleiacetat rasch alles Wasser ab und krystallisirt dann aus der Auflösung in heissem Alcohol in dünnen rhombischen Blättchen. Das gewöhnliche, wasserhaltige Acetat verflüssigt sich im zugeschmolzenen Rohre bei 75° und krystallisirt beim Erkalten wieder. Wird aber das Rohr auf 180° erhitzt, so beginnt Zersetzung einzutreten und der Inhalt verflüssigt sich, nach dem Erkalten aufs neue bis 75° erwärmt, nicht wieder ganz klar, sondern unter Abscheidung einer Spur basischen Salzes. Aus feuchter, kohlensäurereicher Luft zieht der Bleizucker Kohlensäure an.

Von 100° ab verliert er mit dem Wasser auch Säure und geht langsam in pulveriges, basisches Acetat über, welches

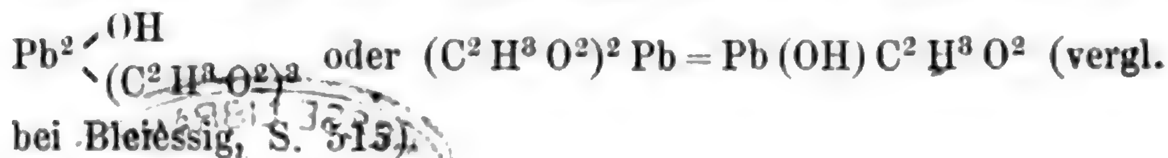
bei ungefähr 280° aufs neue in Fluss gerät, endlich aber zu graulichen Klümpchen erstarrt. Über Schwefelsäure oder vermittelst Alcohols entwässertes neutrales Bleiacetat schmilzt gegen 200° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In mässiger Hitze gibt der Bleizucker Essigsäure aus und geht in das basische Salz $(C^2H^3O^2)^4Pb^2 + Pb(OH)^2$ über, welches in noch höherer Temperatur Aceton, $CH^3.CO.CH^3$, und Kohlensäure entwickelt und mit Carbonat und Oxyd gemengtes, fein zerteiltes Metall zurücklässt.

Mit 2.3 Teilen Wasser von 15°, mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser von 100° gibt der Bleizucker süsslich schrumpfend schmeckende Lösungen, welche durch Kohlensäure, besonders nach weiterer Verdünnung, reichlich getrübt werden; ein Teil des Bleies bleibt jedoch in Lösung.

Übergiesst man zerriebenen Bleizucker mit gleichviel Weingeist von 0.816 sp. Gew. bei 15°, so erstarrt das Gemenge, besonders beim Schütteln, nach wenigen Minuten zu einem steifen Brei microscopischer Krystallnadeln des Salzes

$$(C^2H^3O^2)^2Pb + 2\,OH^2.$$

Schüttelt man den Bleizucker mit dem fünffachen Gewichte Weingeist, so verwandelt er sich ebenfalls in dieses Acetat und das Filtrat enthält in 28.6 Teilen nur noch 1 Teil Bleizucker, welcher allmählich beim Verdunsten als solcher herauskrystallisirt. Bei 70° löst sich der Bleizucker schon in weniger als seinem gleichen Gewichte Weingeist und beim Erkalten krystallisirt das Salz mit $2\,OH^2$ heraus. Über Schwefelsäure entwässertes Acetat ist in warmem, absolutem Alcohol ziemlich leicht löslich und liefert beim Erkalten Krystallschuppen, welche man auch aus der warm gesättigten Auflösung des Bleizuckers in absolutem Alcohol erhält. Durch oft wiederholte Behandlung des wasserhaltigen Bleizuckers mit kaltem, absolutem Alcohol wird dem ersteren Essigsäure entzogen und der Rückstand, aus heissem, absolutem Alcohol umkrystallisirt, liefert sechsseitige Blättchen von der Formel



$Pb^2 \langle {OH \atop (C^2H^3O^2)^3}$ oder $(C^2H^3O^2)^2Pb = Pb(OH)\,C^2H^3O^2$ (vergl. bei Bleiessig, S. 515).

Wird der Bleizucker mit dem 20fachen bis 30fachen Gewichte Weingeist erwärmt, so krystallisirt er beim Erkalten wieder mit 3 OH^2 heraus; ebenso ist wasserreicherer Weingeist, z. B. von 0.95 sp. Gew., ausser stande, dem Salze Wasser zu entziehen. Aus der in der Wärme dargestellten Lösung in wenig Weingeist von 0.816 sp. Gew., z. B. im doppelten Gewichte, hingegen krystallisirt statt des Bleizuckers das Acetat mit nur 2 OH^2.

Gegen Lackmus, nicht aber gegen Phenolphtaleïn, verhält sich der Bleizucker alkalisch; lässt man ihn aus einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung anschiessen, so zeigen sich die Krystalle nach dem Abtrocknen zwischen Löschpapier doch alkalisch und ein Streifen Lackmuspapier, den man mit der sauren, bei 5 bis 10° langsam eintrocknenden Mutterlauge in Berührung lässt, färbt sich schliesslich blau. Aus vollkommen neutraler Lackmustinctur fällt jedoch auf Zusatz von Bleizucker eine rote Bleiverbindung nieder. — Wenn man Bleizucker mit einer zur Auflösung unzureichenden Menge Wasser übergiesst, so wird Lackmuspapier durch dieses gebläut, aber Bleizucker, in 5 bis 100 Teilen Wasser gelöst, rötet Lackmuspapier; bestreut man den auf diese Weise geröteten, noch feuchten Streifen mit gepulvertem Bleizucker, so wird ersterer wieder blau. Eine grössere Menge Wasser zersetzt demnach den Bleizucker; schon in kleinerer Menge wirkt auch der Alcohol ebenso auf das Acetat, indem mit Bleizucker geschüttelter Weingeist saure Reaction darbietet.

In wässeriger oder weingeistiger Tinctur der Blumen von „Malva arborea“ entsteht durch Bleizucker eine grüne Trübung; nach kurzem Stehen sinkt eine mehr blaue Verbindung zu Boden. Versetzt man den Malvenauszug mit Essigsäure, so wird er rot und nimmt nunmehr auf Zusatz von Bleizucker schön blaue Farbe an. Überhaupt gibt die Auflösung des Bleiacetates mit vielen Pflanzenfarbstoffen gefärbte Niederschläge, einen roten z. B. im Auszuge des Fernambukholzes, einen blauen in demjenigen des Campecheholzes (Blauholzes).

Aus Bleizuckerlösung wird durch Natriumthiosulfat Bleithiosulfat gefällt, welches sich jedoch im Überschusse des letzteren wieder auflöst. Bei 15° gesättigte wässerige Bleizuckerlösung mischt sich klar mit dem gleichen Volum einer eben solchen Auflösung von Natriumthiosulfat, nach einigen Stunden jedoch krystallisiren farblose Nadeln von Bleithiosulfat SO^3SPb heraus; dieses fällt sogleich in microscopischen Krystallen nieder, wenn man der Natriumthiosulfatlösung das doppelte Volum Bleizuckerlösung zusetzt. Mischt man der klaren Lösung von Bleizucker in Thiosulfat Alcohol bei, so krystallisirt in kurzem das Doppelsalz $2(SO^3SNa^2) + SO^3SPb$. Aus der klaren Mischung von Natriumthiosulfat und Bleizucker fällt beim Kochen alles Blei als Schwefelblei nieder.

Gleiche Volumina Bleizuckerlösung (1 in 10 Wasser) und Sublimat ($27\,HgCl^2$ in 1000 Wasser) mischen sich im ersten Augenblicke klar, bald aber fällt Chlorblei als amorphes Pulver nieder. Lässt man das Bleisalz bedeutend vorwalten, so erfolgt die Trübung langsamer und spärlicher oder bleibt endlich ganz aus, wenn das Volum der Bleisalzlösung dasjenige der Sublimatlösung um das fünffache übersteigt. Dieses auf der Bildung löslicher Doppelchloride des Bleies beruhende Verhalten zeigen auch, obwohl nicht eben in auffallendem Grade, die Chloride der Alkalimetalle und der Salmiak; letzterer liefert mit dem Chlorblei leicht ein unlösliches, krystallisirtes Doppelchlorid.

Ammoniak (0.965 sp. Gew.) mischt sich in der Kälte klar mit dem doppelten Volum oder mehr einer Auflösung von Bleizucker in 10 Teilen Wasser; giesst man gleiche Volumina der letzteren und des Ammoniaks zusammen, so erfolgt bald Ausscheidung von Bleihydroxyd (vergl. § 27), welche bei vermehrtem Ammoniakzusatz noch rascher und reichlicher eintritt. Auch die Hydroxyde des Baryums und Calciums lassen sich anfangs ohne Trübung der Bleizuckerlösung zusetzen; bei ansehnlichem Überschusse der ersteren tritt schliesslich Fällung von Bleihydroxyd ein.

Prüfung. In einem zugeschmolzenen Rohre muss sich der Bleizucker auf dem Wasserbade klar verflüssigen; das Filtrat seiner mit Schwefelwasserstoff gefällten Auflösung darf keinen Verdampfungsrückstand hinterlassen. Fällt man die Auflösung des Bleizuckers mit verdünnter Schwefelsäure und übersättigt die klar abgegossene Flüssigkeit mit Ammoniak, so soll sie nicht blau werden.

Geschichte. Basilius Valentinus verglich die Krystalle des Bleiacetates, welche er mit Essig aus Bleiglätte und Bleiweiss erhielt, mit Salpeter oder Zucker und nannte sie Saccharum Saturni.

§ 134. Basisches Bleiacetat. Bleiessig. — Liquor plumbi subacetici.

Bildung. Basische Bleiacetate entstehen auf verschiedene Art (vergl. § 133, S. 512). Wird Bleizucker bei 60° bis 70° der Verwitterung überlassen und dann in höherer Temperatur geschmolzen, so verliert er Essigsäure und Wasser, wird nach einiger Zeit zähflüssig und erstarrt zu einer grossblätterigen Krystallmasse, welche, in ³/₄ ihres Gewichtes warmem Wasser gelöst, nach dem Erkalten ansehnliche Säulen oder Tafeln von der Zusammensetzung $(C^2H^3O^2)^4Pb^2 + Pb(OH)^2$ oder $Pb^3 {\textstyle\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup (OH)^2}{\diagdown (C^2H^3O^2)^4}}$ liefert. Dieses basische Salz A. ist auch in Weingeist löslich.

B. Trägt man in siedende Bleizuckerlösung Bleioxyd ein, so löst sich allmählich ein Mol. des letzteren auf 1 Mol. des Salzes auf. Diese nicht gut filtrirbare Flüssigkeit, durch ruhiges Stehen geklärt und mit ungefähr dem dreifachen Volum Weingeist (0.816 sp. Gew.) vermischt, lässt bald Krystalle des Salzes $(C^2H^3O^2)^2Pb + Pb(OH)^2$, $C^2H^3O^2Pb(OH)$ oder $Pb^2 {\textstyle\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\diagup (OH)^2}{\diagdown\diagdown (C^2H^3O^2)^2}}$ anschiessen.

C. Durch Kochen von 1 Mol. Bleizucker in wässeriger Lösung mit 2 Mol. Bleioxyd und Zusatz von Weingeist zu dem

klaren Filtrate erhält man microscopische Nadeln des Acetates $(C^2H^3O^2)^2Pb + 2PbO + OH^2$. Diese in kaltem Wasser nicht reichlich löslichen Kryställchen entstehen auch, wenn man der Bleizuckerlösung nur ebensoviel Ammoniak zusetzt, dass ein Niederschlag zu entstehen beginnt.

Die basischen Acetate des Bleies bläuen rotes Lackmuspapier, sind aber ohne Wirkung auf Phenolphtaleïnpapier. Dieselben nehmen leicht Kohlensäure auf.

Der Bleiessig ist eine Auflösung von basischem Acetat in Wasser, welche meist durch Digestion von Bleizuckerlösung mit fein gemahlenem Bleioxyd erhalten wird. Man verflüssigt den Bleizucker bei 75 ^{0}, trägt das Oxyd, mit ungefähr gleichviel heissem Wasser angerieben, unter Umschütteln oder Rühren nach und nach ein und erwärmt, bis die Mischung sich entfärbt, worauf allmählich der Rest des Wassers zugegossen wird.

Die practischen Vorschriften führen zur Bildung des am leichtesten löslichen basischen Acetates A. Diese erfordert 758 Teile (2 Mol.) Bleizucker auf 223 Teile (1 Mol.) Bleioxyd oder 3.399 Teile des ersteren auf 1 Teil Oxyd. Die Auflösung führt man zweckmässigerweise durch 11 Teile nach und nach zuzusetzendes Wasser herbei. Das Bleioxyd wird auch in der Kälte, nur langsamer gelöst, wenn man es häufig mit der Bleizuckerlösung schüttelt. Da es auf eine bestimmte Verbindung nicht abgesehen ist, so sind auch Vorschriften zulässig, welche nicht genau das Salz A. liefern.

Letzteres entsteht übrigens auch dann, wenn man überschüssiges Bleioxyd anwendet.

Nachdem die Auflösung des Oxydes ganz oder bis auf einen geringen Rückstand erfolgt ist, wird die Flüssigkeit durch ruhiges Stehen geklärt und in geschlossenen Flaschen aufgehoben. Metallisches Blei, Bleiweiss, Mennige und manche andere Verunreinigungen des Bleioxydes bleiben ungelöst (§ 27). Durch Kupfer verunreinigter Bleiessig kann durch Digestion mit blanken Bleischnitzeln davon befreit werden, nicht vermittelst Bleioxyd oder Bleihydroxyd.

Eigenschaften. Das sp. Gew. des nach obigen Zahlen dargestellten Bleiessigs beträgt bei 15° ungefähr 1.24. Er mischt sich klar mit Weingeist und kohlensäurefreiem, destillirtem Wasser und schmeckt weniger süsslich als Bleizuckerlösung. 3 Volumina Bleiessig mischen sich in der Kälte klar mit 1 Vol. Ammoniak (0.965 sp. Gew.), doch erfolgt nach einigen Stunden, rascher und vollständiger bei Anwendung von mehr Ammoniak, die Ausscheidung von Bleihydroxyd $(PbO)^2 OH^2$.

Der Bleiessig verträgt nicht die geringste Menge von Kohlensäure, von Carbonaten, Chloriden oder Sulfaten, trübt sich daher mit gewöhnlichem Wasser sehr reichlich. Auch Sublimat bewirkt sogleich Fällung von Chlorblei. Natriumnitrat und andere Nitrate fällen aus Bleiessig, je nach dessen Zusammensetzung, basische Bleinitrate, z. B. das Salz $(NO^3)^2 Pb + 2 PbO$, das aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden kann. Ebenso veranlasst der Bleiessig, selbst in sehr verdünnter Gummilösung, die Ausscheidung einer unlöslichen Bleiverbindung. Überhaupt eignet sich der Bleiessig noch mehr als die Bleizuckerlösungen zur Ausfällung organischer Substanzen verschiedenster Art.

Prüfung. Wie bei Bleizucker § 134. Der Bleiessig darf nicht kupferhaltig sein, daher bei Zusatz von Ammoniak bis zu eben beginnender Trübung nicht blaue Farbe zeigen.

Geschichte. Schon GEBER stellte Bleiessig dar; die trübe Mischung desselben mit alkalischem Wasser hiess im XIII. Jahrhundert Lac virginale, welche Bezeichnung erst BOERHAAVE auf durch Wasser getrübte Benzoëtinctur übertrug. Durch Kochen von Bleioxyd mit nicht überschüssigem Essig bereitete GOULARD 1760 ein „Extrait de Saturne“, wovon 1 Caffelöffel voll und 2 Caffelöffel voll Branntwein mit 1 Flasche gemeinen Wassers die berühmt gewordene Eau végéto-minérale de Goulard darstellen.

§ 135. Bleitannat. — Plumbum tannicum.

Die am besten bekannte Gerbsäure, diejenige der Aleppogallen (§ 260), gibt, in wässeriger Lösung mit überschüssigem

Bleizucker zusammengebracht, den Niederschlag $C^{14}H^4O^9Pb^3$. Wenn die Gerbsäure vorwaltet, so nähert sich die Zusammensetzung der Verbindung der Formel $C^{14}H^6O^9Pb^2+2OH^2$. Beide Niederschläge sind amorph und auch sonst nicht scharf als bestimmte chemische Verbindungen characterisirt.

Die Gerbsäure der Eichenrinden ist von der Gallusgerbsäure verschieden und in ihrem Verhalten zu Bleisalzen nicht genauer untersucht. Es ist nicht bewiesen, ob die amorphen Niederschläge, welche durch Bleiessig in filtrirten Auszügen der Eichenrinde entstehen, Gemenge von Bleihydroxyd mit gerbsaurem Blei sind, wie wohl vermutet werden darf. Ausserdem mischen sich noch andere Stoffe bei, welche durch siedendes Wasser der Rinde entzogen und durch den im Überschusse zugegossenen Bleiessig mit gefällt werden.

Die Darstellung eines solchen Präparates muss daher nach den betreffenden Vorschriften erfolgen und zwar am besten nur jeweilen bei Bedarf. In feuchtem Zustande, *Plumbum tannicum pultiforme*, löst es sich in Essigsäure leicht zu einer klaren oder opalisirenden, gelblichen Flüssigkeit.

Vor gänzlichem Austrocknen als steifer Brei auf Leinwand gestrichen, ist das gerbsaure Blei 1816 durch Autenrieth in Tübingen für die Behandlung von Wunden (Paratrimma ad decubitum) eingeführt worden.

§ 136. Bleijodid. Jodblei. — Plumbum jodatum.

Bildung. Durch Umsetzung von Jodmetallen mit Bleisalzen in angemessen verdünnter wässeriger Lösung oder durch Behandlung von Blei mit Jodwasserstoffsäure. Im ersteren Falle muss ein Überschuss des Bleisalzes, auch die Anwesenheit von Chloriden vermieden werden, weil sich das Jodblei leicht mit anderen Bleisalzen vereinigt. Erwärmt man Bleisalz mit überschüssigem Jodkalium in concentrirter wässeriger Lösung, so entstehen blassgelbliche Doppelverbindungen, welchen allerdings durch viel Wasser das Jodkalium entzogen wird.

Darstellung. Nach der Gleichung:

$$(C^2H^3O^2)^2Pb\,3\,OH^2 + 2\,KJ = 3\,OH^2 + 2\,C^2H^3O^2K + PbJ^2$$

giesst man unter Umrühren die heisse, mit ein wenig Essigsäure zu versetzende Auflösung von 378 Teilen Bleizucker in 2000 Teilen Wasser zu 332 Teilen Jodkalium in 1600 Teilen heissem Wasser, sammelt nach dem Erkalten den Niederschlag, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und trocknet ihn in der Wärme.

Man verfährt öconomischer, wenn man statt der 332 Teile Jodkalium die entsprechende Menge, nämlich 254 Teile, Jod anwendet und es mit 60 bis 70 Teilen Eisendraht in der § 91 angeführen Art in Ferrojodid verwandelt, welches, in 1600 Teilen Wasser gelöst, die obige Bleizuckerlösung aufnimmt. Diese Fällung muss in der Kälte geschehen; anhaltende Wärme könnte die Abscheidung von Eisenhydroxyd zur Folge haben (vergl. Eisenacetat § 146) und aus dem gleichen Grunde muss auch das Jodblei alsbald ausgewaschen werden. In der Kälte erhält man dasselbe als feines, amorphes Pulver, welches sich für die Receptur besser eignet, als das schöne, krystallinische Präparat.

Zusammensetzung.			
	Pb	206.4	44.8
	2 J	254.0	55.2
	PbJ^2	460.4	100.0

Eigenschaften. Gelbes Pulver, oder, wenn sich die Verbindung aus Auflösungen langsam ausscheidet, kleine sechsseitige Blättchen und Prismen des hexagonalen Systems von 6.1 sp. Gew. In der möglichst langsam erkaltenden, bei 100° gesättigten Wasserlösung bilden sich regelmässig sechseckige, selten abgestumpfte dreieckige Blättchen, die dünnsten mehr grün als gelb aussehend.

Das Jodblei wird schon bei 100° dunkler und bei stärkerem Erhitzen scharlachrot, schmilzt leicht über der einfachen Weingeistlampe zu einer zähen, schwarzen Flüssigkeit und geht wieder durch rot in gelb zurück, indem die Masse beim Erkalten zu weichen Krystallblättern erstarrt, welche prachtvollen, grünlichen Goldglanz darbieten, wenn das geschmolzene Jod-

blei zwischen dünnen Glastafeln langsam abgekühlt wird. An der Luft geschmolzen, tauscht das Jodblei Jod gegen Sauerstoff aus und wird zu Bleioxyd-Jodblei, indem Jod entweicht.

Das Jodblei wird von 294 Teilen siedenden Wassers zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst, aus welcher beim Erkalten goldglänzende Flitter anschiessen. Filtrirt man nach längerem Stehen mit dem Jodblei die Lösung bei 14° ab, so enthält sie in 2270 Teilen noch 1 Teil Jodblei. Diese Auflösung rötet Lackmuspapier nicht und wird durch Schwefelwasserstoff anfangs rot gefärbt; nach einigen Stunden erst scheidet sich schwarzes Schwefelblei ab. Aus der wässerigen Jodbleilösung wird in der Kälte durch Bleizucker und Bleiessig grünlichgelbes, amorphes Oxyjodid gefällt, welches sich sehr langsam senkt und nach einigen Stunden in Form wenig gefärbter Krystallnadeln an die Gefässwand legt, was man leicht übersieht. Mischt man Jodblei und Bleizucker oder Bleiessig in warmer, wässeriger Lösung, so erscheinen in der klaren Flüssigkeit jene feinen Nadeln erst nach der Abkühlung. In kalter, verdünnter Jodkaliumlösung ist das Jodblei so vollkommen unlöslich, dass es durch die geringste Menge desselben aus seiner wässerigen Lösung in prächtig glänzenden Flitterchen vollständig abgeschieden wird, welche bei Anwendung sehr verdünnter Jodkaliumlösung grün schimmern; unter dem Microscop erscheinen sie als auffallend verzerrte hexagonale Tafeln.

Die in Wasser löslichen Haloïdsalze des Ammoniums und der Alkalimetalle nehmen in warmer, gesättigter Lösung Jodblei auf und gehen damit krystallisirbare, weisse oder gelbliche Verbindungen ein, welche durch Wasser zersetzt werden.

Sublimatlösung erzeugt in wässerigem Jodblei eine höchst geringe, gelbrötliche Trübung von Quecksilberjodid, Bromkalium eine weisse Fällung von Bromblei.

In Weingeist ist das Jodblei weniger löslich als in Wasser.

Wird Jodblei mit Magnesium oder Zink und Wasser erwärmt, so gibt es leicht alles Jod ab; nur äusserst langsam wirkt Eisen, sofern man nicht noch Salzsäure oder Schwefel-

säure zugibt. Durch ätzende Alkalien, auch durch Ammoniak und ihre Carbonate wird das Jodblei, besonders in der Wärme, leicht zersetzt. Mit concentrirten Auflösungen vieler alkalischer Salze setzt sich das Jodblei in der Wärme um, so z. B. mit den Acetaten, Nitraten, zum Teil auch mit Chloriden.

Feuchtes Jodblei wird schon durch die Kohlensäure der Luft, besonders bei gleichzeitiger kräftiger Beleuchtung, angegriffen. Gesättigte Lösung von Natriumthiosulfat nimmt bei 20° ansehnliche Mengen Jodblei zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche in der Kälte gelbrote, amorphe Flocken und einzelne Krystallschuppen von Jodblei fallen lässt; in der Wärme mischt sich bald Schwefelblei bei.

Prüfung. Die Leichtigkeit, mit welcher das Bleijodid mit Haloïdsalzen zu löslichen Verbindungen zusammentritt, kann benutzt werden, um Beimengungen von mancherlei Art zu erkennen. Erwärmt man z. B. 1 Teil Bleijodid mit 2 Teilen Salmiak und 3 Teilen Wasser in einem verschlossenen Kölbchen im Wasserbade, so erhält man eine nur sehr schwach gelbliche Lösung, aus welcher bei langsamer Abkühlung weiche, sehr blass gelbliche Krystalle $PbJ^2(NH^4Cl)^4 2OH^2$ anschiessen. Die davon abgegossene Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff braunrot gefällt (§ 27, S. 95), doch verwandelt sich der Niederschlag nach einigen Minuten in schwarzes Schwefelblei. Übergiesst man jene Krystallnadeln mit Wasser, so gehen sie in gelbes Bleijodid über, ohne ihre Form zu verlieren.

Um Chlorgehalt aufzufinden, kann man das Jodblei, mit Wasser angerieben, durch Schwefelwasserstoff oder auch durch Zink oder Magnesium zersetzen und weiter so verfahren, wie bei der Prüfung des Jodkaliums (§ 93) auf Chlorkalium angegeben.

Das Filtrat von der Zersetzung vermittelst Schwefelwasserstoff ist auf Essigsäure und Salpetersäure zu prüfen; es darf beim Eindampfen und gelinden Glühen keinen Rückstand hinterlassen.

Enthält das Jodblei Oxyjodid, so ist es in siedendem Wasser oder in Salmiaklösung nicht klar löslich, indem PbO zurückbleibt.

Geschichte. Von GAY-LUSSAC 1813 zuerst dargestellt, wurde das Jodblei 1831 zu arzneilicher Verwendung herangezogen.

§ 137. Bleinitrat. — Plumbum nitricum.

Darstellung. Da die besten Sorten Bleiweiss leicht reiner zu beschaffen sind als reines Bleioxyd, so eignet sich zur Gewinnung dieses Salzes das erstere in der Regel besser. Man löst das Bleiweiss oder die Bleiglätte in warmer Salpetersäure von ungefähr 1.18 sp. Gew., verdünnt mit gleichviel Wasser, bis zur Sättigung und dampft nötigenfalls zur Krystallisation ein.

Zusammensetzung.	$2\,NO^3$	124.0	37.5
	Pb	206.4	62.5
	$(NO^3)^2\,Pb$	330.4	100.0

Eigenschaften. Salpetersaures Blei krystallisirt in ansehnlichen Octaëdern des regulären Systems von 4.5 sp. Gew., welche klarer und grösser auszufallen pflegen, wenn die Lösung überschüssige Salpetersäure oder auch Essigsäure enthält; fehlt es daran, so sind die Krystalle gewöhnlich kleiner und trübe.

Das Bleinitrat gibt mit dem doppelten Gewichte Wasser bei 10°, mit gleichviel bei 65°, mit $^3/_4$ bei 100°, sauer reagirende Auflösungen, aus welchen durch Weingeist und concentrirte Salpetersäure wieder Octaëder gefällt werden.

Die Auflösung des Salzes erfolgt unter beträchtlicher Erkältung; beim Erhitzen zerspringt es, verliert von 200° an Säure, schmilzt in der einfachen Gasflamme, gibt in der Glühhitze NO^2 und Sauerstoff ab und hinterlässt Bleioxyd:

$$(NO^3)^2\,Pb = Pb\,O + O + 2\,NO^2.$$

Wenn man Bleinitrat, in 20 Teilen Wasser gelöst, eine Stunde lang mit blanken Bleispänen auf 60° erwärmt, so scheiden sich aus dem Filtrate in der Kälte farblose Blättchen der Verbindung $NO^3\,(OH)\,Pb$ ab.

Erwärmt man die Auflösung des salpetersauren Bleies mit Bleispänen im Wasserbade, so färbt sie sich gelb unter Entwickelung von Stickstoff und liefert in der Kälte weisse Schuppen von basischen Nitriten und Nitraten. Bei anhaltendem Kochen der gelben Auflösung mit blankem Blei entstehen unter Entwickelung von Stickoxyd gelbe, dann rote und grüne Krystalle basischer Nitrite. Durch Kochen der Auflösung des Bleinitrates mit Bleioxyd oder Bleiweiss erhält man beim Erkalten des Filtrates weisse Krystalle des basischen Nitrates $(NO^3)^2 Pb + Pb(OH)^2$ und durch Zusatz von Ammoniak zu der Nitratlösung an Oxyd noch reichere basische Salze, z. B. $(NO^3)^2 Pb + 4 PbO + Pb(OH)^2$.

Aus einer bei 60 bis 70° gesättigten Auflösung des neutralen Nitrates krystallisiren bei 0° bis 10° rhombische Tafeln, vermutlich $(NO^3)^2 Pb + 4 OH^2$, dem wasserhaltigen Nitrate des Strontiums entsprechend, welche von wasserfreiem Nitrate begleitet und davon nicht zu trennen sind.

Prüfung. Hauptsächlich auf andere Nitrate; man fällt das Blei vermittelst Schwefelwasserstoff und untersucht das Filtrat auf Baryum, Kalium und Natrium. Basische Nitrate oder Nitrite des Bleies sind in kaltem Wasser nur wenig löslich.

Geschichte. Der Bleisalpeter ist 1695 von Libavius dargestellt worden.

§ 138. Bleiweiss. — Cerussa.

Darstellung. Die alte *holländische Methode*, welche ein immer noch vorzugsweise gesuchtes Bleiweis liefert, beruht zunächst auf der Einwirkung von Essigsäure auf Blei. Man steckt das Metall in Platten gewalzt oder gegossen und aufgerollt in glasirte irdene Töpfe, in welchen die Bleirolle über dem Boden durch Vorsprünge festgehalten wird. In die Töpfe gibt man bis beinahe zu der Rolle eine Schicht Essig, bedeckt die Töpfe mit Bleiblech und überschüttet sie mit feuchter Gerberlohe oder mit Dünger. Mehrere Schichten in dieser Weise beschickter Töpfe werden in derart in eigenen Räumen

übereinander aufgebaut, dass immerhin der erforderliche Luftzutritt stattfinden kann, um die Oxydation des Metalles und die langsame Verbrennung des Düngers oder der Lohe herbeizuführen. Die alsbald eintretende, leicht bis zu 70° steigende Erhitzung bringt die Essigsäure zur Verdampfung, die Bleiplatten bedecken sich mit basischem Acetat, welches nach und nach durch die Kohlensäure in basisches Carbonat, d. h. in Bleiweiss, umgewandelt wird. Die wieder in Freiheit gesetzte Essigsäure greift neue Stellen des Metalles an, so dass der Process oft gegen 100 Tage beansprucht, bis entweder die Essigsäure verdampft ist oder die Kohlensäurebildung aufhört. Gerade die Langsamkeit dieser Methode scheint für die Entwickelung der wesentlichsten Eigenschaft des Bleiweisses, die Deckkraft, besonders günstig zu wirken. Da man nicht das neutrale, sondern ein basisches Carbonat verlangt, so muss immer ein Überschuss von Metall vorhanden sein. Das durch Abklopfen oder vermittelst Walzen vom übrig gebliebenen Metalle losgebrochene Bleiweiss wird feucht gemahlen und geschlämmt, wobei es die geringen Mengen von Acetat verliert, die ihm noch anhaften. Die letzten Spuren desselben beseitigt man auch wohl, indem man dem Waschwasser eine sehr geringe Menge Schwefelsäure zusetzt.

Schliesslich wird die Ware in Trockenkammern in unglasirten Thontöpfen getrocknet oder aber, nach einer sehr zweckmässigen Neuerung, noch feucht mit gekochtem Leinöle abgerieben; Bleiweiss bester Sorte gibt hierbei zwischen Walzen das Wasser leicht ab.

Es ist möglich, ein sehr gut deckendes Bleiweiss zu erhalten, indem man Bleidraht in einem Schaukeltroge mit warmem Bleiessig schüttelt und gleichzeitig Kohlensäure einleitet, welche aus Cokes gewonnen wird. Nachdem der Trog entleert ist, wird die Bleizuckerlösung wieder mit Blei digerirt, um aufs neue Bleiessig zu liefern; der im Troge zurückgebliebene Draht bleibt noch weiter der Einwirkung des Kohlendioxydes ausgesetzt.

Die Essigsäure eignet sich zur Bleiweissfabrication wegen ihrer Flüchtigkeit und ihrer Neigung, basische Bleisalze zu bilden, welche begierig Kohlendioxyd aufnehmen. Doch können auch andere Salze des Bleies zu demselben Zwecke herbeigezogen werden. So gelingt es z. B., durch Erwärmen von 1 Teil Chlornatrium mit 10 Teilen fein gemahlenem Bleioxyd und 40 Teilen Wasser, basisches Oxychlorid zu erhalten, welches sich durch Kohlensäure in eine Art Bleiweiss verwandeln lässt.

Zusammensetzung.

$2\,CO^2$	88.0	11.4
$3\,PbO$	667.2	86.8
OH^2	18.0	2.8
$\underbrace{Pb(OH)\ Pb\ Pb(OH)}$ mit CO^3 CO^3 oder $(CO^3\,Pb)^2\,Pb(OH)^2$	773.2	100.0

$$\overbrace{Pb(OH)\;Pb}^{CO^3}\overbrace{\;Pb(OH)}^{CO^3} \quad \text{oder} \quad (CO^3\,Pb)^2\,Pb(OH)^2$$

Das normale Carbonat CO^3Pb enthält 16.5 pC Kohlendioxyd und gibt 83.5 pC Bleioxyd.

Eigenschaften. Das Bleiweiss ist ein amorphes Pulver von weisser Farbe, sofern reines Blei dazu verwendet wird; sein specifisches Gewicht beträgt nahezu 6, beträchtlich weniger als z. B. das des in der Natur vorkommenden Bleispates CO^3Pb, der bis 6.5 sp. Gew. zeigt.

Sorgfältig bereitete Lackmustinctur nimmt blaue Farbe an, wenn man sie mit Bleiweiss und Wasser schüttelt, ebenso wird wässerige Phenolphtaleïnlösung durch Bleiweiss schwach rötlich.

Das Bleiweiss gibt bei 155° Wasser ab und verliert gegen 200° das Kohlendioxyd.

Die wertvollen Eigenschaften des Bleiweisses kommen nur dieser Verbindung zu; das neutrale Bleicarbonat, welches z. B. durch Fällen eines Bleisalzes mit überschüssigem Natriumcarbonat in der Kälte amorph erhalten wird, besitzt zwar wohl Deckkraft, nicht aber das Vermögen, sich so innig mit Öl zu mischen (emulgiren), wie das Bleiweiss. Diese für die Verwendung zur Malerei wichtige Eigenschaft zeigt das Bleihydroxyd, welches jedoch nicht deckt. Kein anderer weisser Körper bietet in auch nur annähernd gleichem Grade die Eigen-

tümlichkeit dar, in verhältnismässig geringster Masse die Farbe anderer Körper so vollkommen zu verdecken, wie das mit Öl angeriebene Bleiweiss. Allerdings hängt dieses Deckvermögen mit der unkrystallinischen Beschaffenheit des Bleiweisses zusammen, aber auch mit seiner Dichtigkeit; nach dem holländischen Verfahren, welches das beste Bleiweiss liefert, fällt es dichter aus, als nach anderen Methoden.

Prüfung. Das Bleiweiss darf, mit Glycerin angerieben, unter dem Microscop nicht krystallinische Beschaffenheit darbieten und an siedendes Wasser nichts abgeben, namentlich kein essigsaures Blei. In Salpetersäure soll es sich unter Entwickelung der richtigen Menge Kohlensäure ohne Rückstand lösen und aus dieser farblosen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure vollständig gefällt werden, so dass kein Verdampfungsrückstand bleibt. Bei 100° getrocknetes Bleiweiss muss bei gelindem Glühen 85.5 bis 86.3 pC Bleioxyd hinterlassen. Für die Darstellung des Emplastrum und Unguentum cerussae ist es aus den in § 224 angedeuteten Gründen geboten, Bleiweiss und nicht neutrales Carbonat anzuwenden.

Für technische Zwecke wird mit Schwerspat, Kreide und mit Zinkoxyd gemischtes Bleiweiss in den Handel gebracht. Die ersteren Beimengungen bleiben zurück, wenn man das Bleiweiss mit officineller Natronlauge erwärmt, worin sich das reine Präparat, aber auch das zinkoxydhaltige löst. Um auf Zinkoxyd zu prüfen, übersättigt man das, wie oben angedeutet, erhaltene Filtrat vom Bleisulfate mit Natron und fügt Schwefelwasserstoff bei, wodurch Schwefelzink gefällt würde.

Um Bleiphosphat aufzusuchen, löst man das Bleiweiss in Salpetersäure, neutralisirt mit Ammoniak, fällt das Blei mit Ammoniumcarbonat oder mit Natriumsulfat und prüft das neutrale Filtrat mit Silbernitrat.

Geschichte. Das Bleiweiss, ψιμύθιον, war schon Theophrast bekannt; Dioscorides sowohl, als Plinius schilderten ausführlich die Darstellung des Psimmythion oder der Cerussa, im wesentlichen nach dem oben, Seite 523, erwähnten holländischen Verfahren. Die besten Sorten kamen damals

aus Rhodus, Corinth, Dicaearchea (Pozzuoli bei Neapel). Pisa und Genua führten im XIII. Jahrhundert Bleiweiss nach Nordafrica und anderen Gegenden aus. Auch in Venedig war diese Industrie frühzeitig heimisch, später besonders in Holland. THEOPHILUS lehrte die Darstellung der „Cerosa" vermittelst Essig und Harn und erhielt daraus durch Erhitzung Minium.

BASILLUS VALENTINUS empfahl Selbstdarstellung des Bleiweisses, da es im Handel unrein vorkomme. Den Kohlensäuregehalt des Bleiweisses erkannte BERGMAN 1774, die Zusammensetzung stellte 1842 HOCHSTETTER fest und den Vorgang bei seiner Bildung erläuterte BARRESWIL 1852 vollständiger.

XIX. Wismutsalze.

§ 139. Basisches Wismutnitrat. — Bismutum subnitricum.

Darstellung. Man gibt zu 8 Teilen Salpetersäure von 1.185 sp. Gew., welche auf 70° erwärmt ist, nach und nach kleine Mengen Wismut, bis sich diese selbst bei weiterer Erwärmung nicht mehr auflösen; hierzu werden ungefähr 2 Teile Wismut erforderlich sein.

Die Flüssigkeit verdünnt man mit soviel heissem Wasser, dass sie beginnt, sich zu trüben, wodurch neben basischem Wismutnitrat arsensaures Wismut abgeschieden wird, wenn das Wismut arsenhaltig war. Arsensaures und auch arsenigsaures Wismut sind in Wasser und besonders in verdünnter Salpetersäure unlöslich; selbst eine in der Kälte gesättigte wässerige Auflösung des Arsenigsäure-Anhydrids (und sehr verdünnte Arsensäure) fällt noch verdünnte Wismutlösung, welche durch Essigsäure klar gehalten wird. Die geringe Menge des durch Wasser erhaltenen Niederschlages wird daher nach dem Erkalten beseitigt; erweist sich derselbe arsenfrei, so kann er dem Präparate beigefügt werden. Um vollkommen sicher zu gehen, muss man sich in der unten angegebenen Weise überzeugen,

dass ein neuer, durch ferneren Wasserzusatz hervorgerufener Niederschlag kein Arsen enthält.

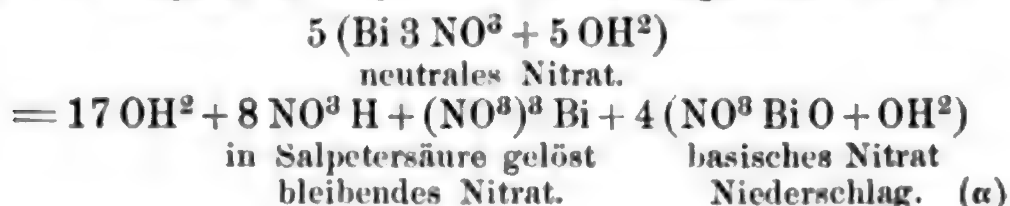
Die klar gewordene, nötigenfalls durch Glaswolle oder Asbest filtrirte Wismutlösung (L), auf die Hälfte eingedampft, liefert in der Kälte normales Wismutnitrat $(NO^3)^3 Bi + 5\,OH^2$ in grossen, triklinen Säulen von geringer Härte. Dieses Salz entsteht auch, wenn die Salpetersäure oder das Wismut in starkem Überschusse genommen werden, digerirt man es jedoch längere Zeit mit gepulvertem Wismut, so verwandelt es sich in basisches Nitrat. Es ist zweckmässig, durch Umrühren der erkaltenden Auflösung die Abscheidung des Salzes in Form eines krystallinischen Pulvers zu veranlassen. Dieses wird mit wenig Wasser abgespült, welchem nur eben soviel Salpetersäure zuzusetzen ist, dass es noch klar abfliesst. Nachdem dieses möglichst vollständig geschehen, zerreibt man das Pulver mit 4 Teilen Wasser und giesst den Brei in 21 Teile heisses Wasser, rührt um und sammelt den Niederschlag sofort nach der Abkühlung auf einem Filtrum. Nachdem die Flüssigkeit abgeflossen ist, verdrängt man den noch übrigen Rest derselben, indem man nach und nach das gefällte basische Wismutnitrat mit dem gleichen Volum kalten Wassers abwäscht und endlich bei einer 30° nicht überschreitenden Temperatur trocknet.

Die Wismutsalze werden durch Wasser in unlösliche säureärmere, sogenannte basische Verbindungen und freie Säure zerlegt. Dieser Zerfall des obigen „neutralen“ Nitrates lässt sich in einfachster Form durch nachstehende Gleichung ausdrücken:

$$\underset{\text{normales Nitrat.}}{(NO^3)^3 Bi\,5\,OH^2} = 4\,OH^2 + 2\,NO^3 H + \underset{\text{basisches Nitrat.}}{NO^3 (Bi O)}$$

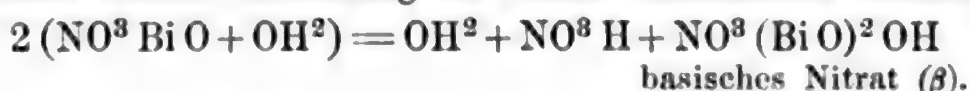
Doch fällt nicht alles Wismut als basisches Salz heraus und der Niederschlag ist wasserhaltig, auch bleibt ein Teil des Nitrates in der Salpetersäure gelöst.

Es entspricht daher den thatsächlichen Verhältnissen besser, wenn der Vorgang in folgender Weise ausgedrückt wird:



$$\underset{\text{neutrales Nitrat.}}{5\,(Bi\,3\,NO^3 + 5\,OH^2)}$$
$$= 17\,OH^2 + 8\,NO^3 H + \underset{\text{in Salpetersäure gelöst bleibendes Nitrat.}}{(NO^3)^3 Bi} + \underset{\text{basisches Nitrat Niederschlag.}}{4\,(NO^3 Bi O + OH^2)} \qquad (\alpha)$$

Während des Auswaschens erleidet aber auch das Nitrat (α) schon wieder Zersetzung im Sinne beistehender Gleichung:



$$2\,(NO^3\,Bi\,O + OH^2) = OH^2 + NO^3\,H + \underbrace{NO^3\,(Bi\,O)^2\,OH}_{\text{basisches Nitrat }(\beta)}$$

Umgekehrt ist der Niederschlag bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit, aus welcher er sich abgeschieden, imstande wieder Salpetersäure aufzunehmen.

Das fertige Präparat wird also nicht ausschliesslich aus dem Nitrate (α) bestehen können, sondern, je nach der Dauer des Auswaschens und der dazu verwendeten Wassermenge, mehr oder weniger des Nitrates (β) enthalten. Dieses bleibt schliesslich zurück, wenn das Auswaschen des Niederschlages mit kaltem oder heissem Wasser durchgeführt wird, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt. Auch der Niederschlag selbst rötet alsdann, sogar wenn er mit Wasser gekocht wird, Lackmuspapier nicht mehr; es bietet unter dem Microscope nach vollständigem Auswaschen noch das gleiche Aussehen dar, wie unmittelbar nach der Fällung.

Wenn die vom Niederschlage (α) abgegossene Flüssigkeit und das beim Auswaschen erhaltene Filtrat mit einer zur völligen Sättigung nicht hinreichenden Menge Sodalösung gemischt wird, so fällt aus der sauren Flüssigkeit der grösste Teil des Wismutes als Salz (α) in der Kälte schön krystallinisch heraus und kann dem Präparate nach gleicher weiterer Behandlung beigefügt werden. Giesst man die Wismutlösung in überschüssige Soda, so erhält man Wismutcarbonat, $CO^3\,(Bi\,O)^2 + OH^2$. Auf dieses Salz verarbeitet man die letzten Reste von Wismutlösungen und Waschwasser und verwendet es bei der nächsten Darstellung des officinellen Nitrates.

Das normale Nitrat $(NO^3)^3\,Bi + 5\,OH^2$ verflüssigt sich bei ungefähr 80°; statt dasselbe von vornherein durch viel Wasser zu zersetzen, kann man es mit nur soviel Wasser befeuchten, dass es sich im Wasserbade eben klar verflüssigt und gröblich gepulvertes Wismut längere Zeit damit digeriren. Setzt man dann viel Wasser zu, so erfolgt eine weit reichlichere Fällung

von basischem Nitrate, welches leicht von dem unangegriffenen Wismute abgeschlämmt werden kann.

Während in dem normalen, sogenannten neutralen Salze das Wismut dreiwertig auftritt, erscheint die Gruppe Bi O in dem basischen Nitrate (α) nur einwertig, weil zwei Affinitäten durch O ausgeglichen sind. Diese Gruppe, welche als *Bismutyl* bezeichnet wird, lässt sich zwar nicht isoliren, die Annahme derselben hat aber dieselbe Berechtigung, wie die des Antimonyls (vergl. Brechweinstein § 140, S. 541) und einer entsprechenden Arsengruppe AsO (§ 47, S. 171) oder Borgruppe BO (§ 258) oder des Hydroxyls OH. Von diesem Standpuncte aus ist das Nitrat (α) im Grunde nicht einmal als basisches Salz zu betrachten, sondern erst das Salz (β) $NO^3\,Bi\,O\,Bi\,O\,(OH)$, welches sich als Bismutylhydroxyd $Bi\,O\,(OH)$ in Verbindung mit Bismutylnitrat auffassen lässt; das erstere ist in der That darstellbar. Wenn nämlich ein Wismutsalz unter Vermeidung der Erhitzung nach und nach mit Ätzlauge oder Ammoniak versetzt wird, so fällt vermutlich das Hydroxyd $Bi(OH)^3$ nieder; es verwandelt sich jedoch schon während des Auswaschens und Trocknens unter Austritt von OH^2 ohne sichtbare Veränderung in das Hydroxyd $Bi\,O\,(OH)$, welches selbst bei 100° seine Zusammensetzung behält und weiss bleibt. Es ist, obwohl ohne Wirkung auf Lackmuspapier, doch eine so energische Base, dass es aus Ferrisalzen das Ferrihydroxyd vollständig auszufällen vermag, ebenso Chromhydroxyd und Thonerde aus den betreffenden Lösungen. Mit Ätzlauge gekocht, gibt das Bismutylhydroxyd nochmals Wasser ab und geht in gelbes, krystallinisches Oxyd über: $2\,Bi\,O\,(OH) = OH^2 + Bi^2\,O^3$.

Zusammensetzung

des Salzes α:			des Salzes β:		
$Bi^2\,O^3$	468	76.5	$2\,Bi^2\,O^3$	936	88.1
$N^2\,O^5$	108	17.6	$N^2\,O^5$	108	10.2
$2\,OH^2$	36	5.9	OH^2	18	1.7
$2\,NO^3BiOOH^2$	612	100.0	$2\,(NO^3BiO + BiOOH)$	1062	100.0

Das nach der obigen Vorschrift dargestellte, bei 120° getrocknete Wismutnitrat, *Magisterium bismuti*, gibt beim Glühen 79 bis 82 pC Oxyd Bi^2O^3 und enthält ungefähr 3 pC Wasser; einem Gemenge von 2 Teilen des Salzes (α) mit 1 Teile Nitrat (β) würden entsprechen 80 pC Bi^2O^3 und 5.1 pC Wasser. Zu gleichen Teilen aus (α) und (β) gemischt, würde das Präparat liefern müssen: 82.3 pC Bi^2O^3 und 3.8 pC Wasser. Diese Zahlen stimmen genügend mit der Annahme überein, dass das officinelle Nitrat seiner Darstellung gemäs ein Gemenge sein müsse und nur dann gleiche Zusammensetzung zeigen könne, wenn alle Bedingungen bei der Arbeit genau in gleicher Weise eingehalten würden, was in Wirklichkeit unmöglich ist.

Zwischen den Salzen (α) und (β) mag wohl noch ein Nitrat (γ) von folgender Zusammensetzung bestehen, welches sich bei kürzerem Auswaschen von (α) oder bei längerem Verweilen desselben unter Wasser bilden könnte:

	$2\,Bi^2O^3$	936	80.0
	$2\,N^2O^5$	216	18.5
	OH^2	18	1.5
(γ):	$(NO^3BiO)^4OH^2$	1170	100.0

Eigenschaften. Nach der obigen Vorschrift dargestellt, ist das Wismutnitrat ein schweres, nicht deutlich krystallinisches, weisses Pulver. Es lässt sich in rhombischen, gestreiften Blättchen erhalten, welche sich im polarisirten Lichte doppelt brechend erweisen, wenn man das neutrale Nitrat unter Zusatz von wenig Salpetersäure in Wasser löst und die Fällung des basischen Salzes durch allmählichen Zusatz von kaltem Wasser herbeiführt. Je langsamer dieses geschieht, je kälter die Flüssigkeiten gehalten werden, desto ansehnlichere Kryställchen, ohne Zweifel rein dem Salze (α) angehörig, bilden sich. Bei rascherem Zusatze des Wassers zu der Wismutlösung fällt das Präparat in Prismen nieder, denen sich kleine Tafeln beigemengt zeigen. Bei heisser Fällung werden die Krystalle so klein, dass das Microscop sie bei zweihundertfacher Vergrösserung nicht mehr als solche erkennen lässt.

Indem die Vorschriften heisse Fällung empfehlen, tragen sie zur Erlangung eines gleichmässigen Präparates bei, dessen Reaction auch weniger stark sauer ist, als die des kalt gefällten und wenig ausgewaschenen Salzes (α) sein würde. Es dürfte gut sein, noch einen Schritt weiter zu gehen und das Nitrat auszuwaschen, bis es Lackmuspapier nicht mehr rötet; die meisten Pharmacopöen verlangen jedoch saure Reaction, und es ist in der Praxis nicht gut ausführbar, ansehnlichere Mengen des Präparates durch Waschen soweit von Säure zu befreien, dass das abfliessende Wasser nicht mehr sauer ist.

Soll eine Wismutverbindung von nicht saurer Reaction zur Anwendung gezogen werden, so wäre das schon genannte Carbonat oder das Hydroxyd zu wählen.

Wenn man die oben (Seite 528) erwähnte Lösung L des Wismutnitrates oder eine Auflösung des officinellen Salzes in verdünnter Salpetersäure mit Essigsäure (1.040 sp. Gew.) versetzt, so bleibt das Gemisch bei Zusatz von Wasser klar; es besitzt, von der Säure abgesehen, einen herben, aber nicht eigentlich widerlichen, schrumpfenden Geschmack. Aus dieser klaren Wismutlösung wird durch Jodkalium alles Wismut als dunkelbraunes Jodid $Bi J^3$ gefällt, welches sich beim Kochen oder auch bei Zusatz von mehr Wismutlösung in schön rotes Oxyjodid Bi O J verwandelt und schliesslich in eine gelbrote, noch jodärmere Verbindung übergeht. Durch Kaliumchromat wird alles Wismut in gelben Flocken ausgefällt; auch Natriumphosphat, Gerbsäure und Oxalsäure erzeugen Niederschläge, nicht aber Gummilösung.

Fügt man der essigsauren Wismutlösung oder einer glycerinhaltigen Wismutlösung Weinsäure bei, so fällt Wismuttartrat nieder, welches sich nach dem Auswaschen leicht in Ätznatron löst. In dieser *alkalischen Wismutlösung* wird durch Jodkalium kein Niederschlag hervorgerufen, wohl aber durch reichlich genug zugesetztes rotes oder gelbes Kaliumchromat, sowie durch Gerbsäure.

Durch Mischung alkalischer und saurer Wismutlösung lässt sich eine neutrale Auflösung *nicht* erhalten.

Aus dem Wismutnitrate wird beim Kochen mit Wasser und pulverigem Magnesium oder Zink schwarzes Wismut abgeschieden. In der oben genannten alkalischen Wismutlösung erfolgt beim Kochen mit Milchzucker oder Traubenzucker (§ 242 und 239) ebenfalls Reduction.

Dem Lichte ausgesetzt, wird das Wismutnitrat nur dann misfarbig, wenn es unrein ist, z. B. organische Substanzen oder Silber enthält.

Prüfung. Das Microscop lehrt, ob das Präparat mit heissem Wasser oder in der Kälte dargestellt wurde; nur in letzterem Falle zeigt es sich deutlich krystallisirt. Mit verdünnter Schwefelsäure gibt es ohne Brausen eine farblose Lösung, welche nach der Abscheidung des Wismutes vermittelst Schwefelwasserstoff ein auf dem Wasserbade ohne Rückstand verdampfendes Filtrat liefert, das auf Salzsäure und Phosphorsäure geprüft werden muss. Den durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag wäscht man mit Schwefelwasserstoff aus, löst ihn in wenig Salpetersäure auf und schlägt das Wismut durch Ammoniak nieder; das Filtrat darf nicht durch Kupfer blau gefärbt sein. Kocht man das Wismutnitrat mit Calciumcarbonat, so findet man Salzsäure und Schwefelsäure vermittelst Silbernitrat und Baryumnitrat in der filtrirten Flüssigkeit, sofern das Präparat Chlorid oder Sulfat enthalten hatte. Wenn man das Wismutnitrat mit Wasser und pulverigem Magnesium kocht, so lassen sich Salzsäure und Schwefelsäure ebenfalls im Filtrate aufsuchen.

Durch anhaltendes Kochen des salpetersauren Wismutes mit Ätzlauge darf kein Ammoniak entwickelt und das alkalische Filtrat durch Schwefelwasserstoff oder durch Salmiak nicht verändert werden.

Löst man das Nitrat in möglichst wenig Salpetersäure und verdünnt mit viel heissem Wasser, so darf die nach dem Erkalten klar abgegossene Flüssigkeit durch verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure keinen oder doch keinen bleibenden Niederschlag *(Chlorsilber, Bleisulfat)* geben. Um schärfer auf *Blei*

zu prüfen, dampft man die Auflösung des Wismutnitrates in Salzsäure, zuletzt unter Zusatz von wenig Schwefelsäure, stark ein und verdünnt sie nach dem Erkalten mit Alcohol. Bei Gegenwart von Blei fällt sogleich oder nach einigen Stunden Bleisulfat heraus.

Das Silbernitrat ist so leicht löslich, dass sich bei richtiger Darstellung des Wismutnitrates nicht leicht *Silber* beimischen kann.

Um auf *Arsen* zu prüfen, kocht man 3 Teile Wismutnitrat mit 3 Teilen Soda (§ 77) und 30 Teilen Wasser eine Viertelstunde lang, filtrirt, setzt 2 Teile Schwefelsäure von 1.83 sp. Gew. zu der Lösung, dampft ein und erhitzt den Rückstand, bis er ruhig fliesst. Er enthält nunmehr das Arsen in Form von arseniger Säure oder Arsensäure; löst man die Schmelze in Wasser auf, so kann die Flüssigkeit in beliebiger Weise auf Arsen geprüft werden, z. B. im Marsh'schen Apparate, vermittelst Zink mit Silbernitrat (S. 130) oder mit Zinn. Auch kann man die saure Flüssigkeit genau mit Ammoniak neutralisiren; enthält sie Arsenit oder Arsenat, so erhält man den gelben oder roten Niederschlag des betreffenden Silbersalzes. Dieses Verfahren setzt jedoch die Abwesenheit von Salzsäure voraus.

Wie bei Wismut (§ 12, S. 47) erwähnt, kommt in Bolivia *tellurhaltiges Wismut* vor; bei der Verarbeitung eines solchen Materiales kann sich tellurige Säure dem Wismutnitrate beimischen. An sich schon giftig kann dieselbe, wie es scheint, bei innerlicher Anwendung zur Bildung des ebenfalls stark giftigen, sehr übel riechenden Tellurwasserstoffes TeH^2 führen. Der Atem von Patienten, welche tellurhaltiges Wismutnitrat nehmen, wird durch Tellurwasserstoff übelriechend; ein sehr kleiner Bruchteil eines Milligramms *Tellur* genügt, um diese Erscheinung hervorzurufen, so dass der einigermassen an Knoblauch erinnernde Geruch weit geringere Mengen Tellur verrät, als irgend eine der chemischen Reactionen dieses Elementes.

Tellurwasserstoff bildet sich unter ähnlichen Umständen wie Arsenwasserstoff und kann damit verwechselt werden. Man erkennt das Tellur im Wismutnitrate, indem man dieses mit Kohle und Kaliumcarbonat zusammenschmilzt und das Kaliumtellurid $K Te^2$ mit Wasser auszieht. Die purpurrote Auflösung lässt an der Luft alles Tellur in braunen, glänzenden Schuppen fallen und gibt mit Salzsäure Tellurwasserstoff, welcher sich zu Auflösungen von Schwermetallen ähnlich verhält, wie die Wasserstoffverbindungen des Phosphors und des Arsens. Das fein zerteilte Tellur löst sich in concentrirter Ätzlauge mit roter Farbe, fällt aber auf Zusatz von Wasser wieder vollständig aus.

Obwohl die Zusammensetzung des officinellen Wismutnitrates nicht unveränderlich gleich ist, so gewährt doch auch die *Wägung des Gewichtsverlustes*, den dasselbe bei 120° und hierauf bei gelindem Glühen erleidet, gute Anhaltspuncte zur vergleichenden Beurteilung desselben. Diese ist ferner zu vervollständigen, indem man das Wismutnitrat mit soviel Normal-Natronlauge kocht, als erforderlich ist, um eine entschieden alkalisch reagirende Flüssigkeit zu erhalten. Den geringen Überschuss der Lauge titrirt man zurück; die zur Sättigung der Salpetersäure verbrauchte Menge Natron gibt das Mass der im Nitrate vorhandenen Menge Säure. (Vergl. die Zahlen für $Bi^2 O^3$ und $NO^3 H$, Seite 530.)

Geschichte (vergl. auch § 12). Libavius hob um 1600 hervor, dass die Auflösung des Wismutes in Salpetersäure durch Wasser und Salzlösungen getrübt wird und sich hierdurch von Zinklösung unterscheidet. Das basische Nitrat wurde 1681 (wahrscheinlich schon vor 1671) von N. Lémery dargestellt, doch empfahl er, in dem Wasser vorher Kochsalz aufzulösen, wodurch die Fällung rascher und vollständiger erfolge, was ja in der That bei dem basischen Chloride Bi O Cl, das Lémery auf diese Art erhalten musste, der Fall ist. 8 Teile Wismut lieferten ihm 9 Teile „Magistère“, welches, wie er angab, unter dem Namen Spanisches Weiss als Schminke diente.

Ähnliche Verwendung fanden damals unter gleichem Namen auch das Bleiweiss und Zinnoxyd.

L. Odier in Genf empfahl 1786 das basische Nitrat zu der jetzt noch gebräuchlichen medicinischen Anwendung.

XX. Antimonverbindungen.

§ 140. Brechweinstein. — Tartarus stibiatus.

Darstellung. 4 Teile Antimonoxyd, dargestellt nach § 141, S. 548, werden mit 5 Teilen gepulvertem Weinsteine und 6 Teilen Wasser einige Stunden in einer Porzellanschale unter allmählichem Zusatze von weiteren 30 Teilen Wasser und stetem Umrühren auf 80 bis 100 ^{0} erwärmt, zuletzt aufgekocht, worauf die filtrirte Lösung zur Krystallisation hingestellt wird. Die Mutterlauge dampft man mit ein wenig Antimonoxyd weiter ein, um aufs neue Krystalle zu erhalten. Man lässt diese an der Luft rasch trocknen und hebt sie sofort in geschlossenen Gefässen auf. Sollten sie nicht vollkommen weiss sein, so krystallisirt man sie aus dem sechsfachen Gewichte heissen Wassers um.

Das Antimonoxyd wird vom Weinsteine folgender Gleichung entsprechend aufgenommen:

$$\underset{288}{Sb^2 O^3} + \underset{376}{2 (C^4 H^5 O^6 K)} = \underset{664}{(C^4 H^4 O^6 K . Sb O)^2 OH^2}$$

Hiernach wären 3.88 Teile Antimonoxyd auf 5 Teile Weinstein ausreichend; der Überschuss des ersteren empfiehlt sich, um die innigere Berührung des dichten Oxydes mit der Weinsteinlösung zu befördern.

Bei grossem Überschusse von Weinstein kann die Mutterlauge beim Eindampfen die Verbindung $C^4 H^4 O^6 K (Sb O) + 3 C^4 H^5 O^6 K$ enthalten, welche sich direct in schwer löslichen Krystallblättchen darstellen lässt. Dasselbe gilt von dem sogenannten *sauren Brechweinstein*, $2 C^4 H^4 O^6 K (Sb O) C^4 H^6 O^6 + 5 OH^2$, der in rhombischen Säulen krystallisirt.

Zusammensetzung.

	8 C	96			
	8 H	8			
	12 O	192	646	97.15	
	2 K	78			
	2 SbO	272			
$2\left[\begin{matrix} CHOHCOOK \\ CHOHCOO(SbO) \end{matrix}\right]$		OH^2	18	2.85	
		$+OH^2$	664	100.00	

Von dem Wassergehalte abgesehen, unterscheidet sich der Brechweinstein von dem Monokaliumtartrate, dem Weinsteine, dadurch, dass das H der zweiten Carboxylgruppe durch Antimonyl SbO vertreten ist.

Eigenschaften. Der Brechweinstein bildet ansehnliche Octaëder des rhombischen Systemes von nahezu 2.6 sp. Gew., welche oft durch Zurückbleiben von vier abwechselnden Flächen tetraëderartige Form annehmen. Sie verlieren an der Luft und selbst in Gläsern leicht Wasser und büssen Glanz und Durchsichtigkeit ein, obwohl das Krystallwasser erst bei 108° völlig entweicht; das entwässerte Salz zeigt keine Neigung, das Wasser wieder aus der Luft anzuziehen.

Der Brechweinstein erfordert 17 Teile Wasser zur Lösung bei 15° und 2 Teile bei 100°; die Auflösung rötet Lackmuspapier deutlich, nicht aber Tropaeolin (S. 172). Derselbe schmeckt erst süsslich, dann widerlich „metallisch"; bei 1 Teil Brechweinstein in 1000 Teilen Wasser ist der Geschmack zuerst kaum mehr wahrnehmbar. Gesättigte Auflösung hält sich lange unverändert, in verdünnter stellen sich bald Schimmelpilze ein. Von Glycerin (1.28 sp. Gew.) wird der Brechweinstein bei 100° weniger reichlich aufgenommen, als von Wasser. In Weingeist von 0.816 sp. Gew. ist der Brechweinstein selbst bei Siedehitze unlöslich; Zusatz von Weingeist erzeugt in Brechweinsteinlösung einen anfangs (wasserfreien?) amorphen Niederschlag, der sich jedoch nach wenigen Augenblicken aus microscopischen, nach Art der Federfahnen gruppirten Kryställchen gebildet erweist. Dieses Krystallmehl enthält nach dem Abdunsten des Weingeistes denselben Wassergehalt, wie die aus Wasser er-

haltenen Krystalle; es ballt sich nach dem Trocknen leicht zusammen und eignet sich daher weniger für die Receptur. Die Brechweinsteinlösung dreht die Polarisationsebene nach rechts und zwar auffallenderweise in sehr viel höherem Grade, als die in demselben erhaltene Menge Weinsäure in Wasser unter übrigens gleichen Umständen.

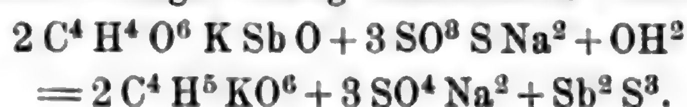
Aus der Brechweinsteinlösung wird durch Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd Antimonoxyd $Sb^2 O^3$ gefällt, welches sich im Überschusse des Alkalis leicht auflöst; letzteres ist nicht der Fall, wenn man Carbonate der Alkalien oder Ammoniak anwendet. Aus der Lösung des Brechweinsteines in Glycerin wird jedoch weder durch ätzende Alkalien, noch durch Carbonate Antimonoxyd gefällt, auch nicht in der Wärme.

Durch Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure wird aus Brechweinsteinlösung orthoantimonige Säure, $Sb(OH)^3$, gefällt: $C^4 H^4 O^6 K Sb O + NO^3 H + 2 OH^2 = NO^3 K + C^4 H^6 O^6 + Sb(OH)^3$; grössere Mengen jener drei Säuren lösen den Niederschlag auf, aber durch Wasser wird wieder eine reichliche Menge von Oxychlorid (S. 548), basischem Nitrat oder Sulfat ausgeschieden.

Arsensäure und Phosphorsäure erzeugen, selbst bei Überschuss jener drei zuerst genannten Säuren und bei nur 1 Teil Brechweinstein in 1000 Teilen, bleibende, noch nicht genauer untersuchte Niederschläge, welche bei Anwendung von Arsenaten und Phosphaten nicht erscheinen. Selbst ein grosser Überschuss von Arsensäure löst den betreffenden Niederschlag nicht wieder. Ferrisulfat und Ferrichlorid erzeugen in wässerigem Brechweinsteine, nicht in der Glycerinlösung, einen sehr reichlichen, schön gelben, flockigen Niederschlag von Eisenbrechweinstein. Man erhält denselben zum Beispiel durch Zusammengiessen von 7 Teilen Eisenchloridlösung von 1.35 bis 1.5 sp. Gew. mit 100 Teilen bei 15° gesättigter Brechweinsteinlösung. Das Auswaschen des ungeheuer voluminösen Niederschlages, der in Wasser nicht unlöslich ist, darf nicht allzuweit getrieben werden; aus den Filtraten lässt sich durch Zusatz von Weingeist noch viel Eisenbrechweinstein gewinnen. Langsam an der Luft getrocknet, liefert er eine verhältnis-

mässig sehr geringe Menge eines lebhaft gelben, amorphen Pulvers; rasch in gelinder Wärme getrocknet, schrumpft er zu einer unbedeutenden Menge harter, granatroter, durchsichtiger Körner ein. Es scheint, dass diese Verbindung, wieder in Wasser gelöst, imstande ist, zu krystallisiren.

Mit gesättigter Auflösung des Natriumthiosulfates mischt sich Brechweinsteinlösung im ersten Augenblicke in der Kälte klar, bald aber fällt Schwefelantimon nieder und das Filtrat liefert bei anhaltendem Kochen prächtig scharlachrotes, allerdings getrocknet weniger feurig aussehendes Sulfid:



$$2\,C^4H^4O^6KSbO + 3\,SO^3SNa^2 + OH^2$$
$$= 2\,C^4H^5KO^6 + 3\,SO^4Na^2 + Sb^2S^3.$$

Das auf diese Weise oder aus Antimonchlorid mit Calciumthiosulfat dargestellte Sulfid dient unter dem Namen *Antimonzinnober* in der Malerei (vergl. S. 555). Er bildet sich nicht, wenn die Brechweinsteinlösung vorher durch eine Spur Natron neutralisirt war; selbst beim Kochen fällt nur eine geringe Menge Antimonoxyd nieder.

Arsenigsäure-Anhydrid, sogar in kochend gesättigter Auflösung, bewirkt in Brechweinstein keine Trübung, Gerbsäure ruft einen amorphen, Oxalsäure einen nach einigen Stunden krystallisirenden Niederschlag hervor, Essigsäure und Weinsäure mischen sich klar mit Brechweinsteinlösung, ebenso die Lösungen des Eisenvitrioles und der Sulfate des Kupfers und Zinks. Brom und Jod werden besonders in der Wärme von gesättigter Brechweinsteinlösung in reichlicher Menge unter Entfärbung aufgenommen, indem SbO in Antimonsäure, SbO^3H, übergeht (vergl. unten, Seite 544).

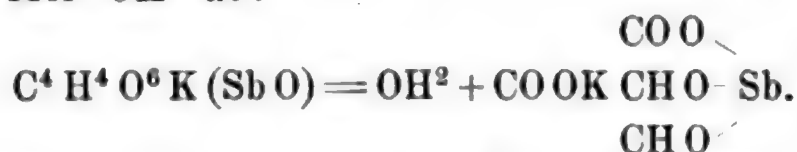
Aus Sublimatlösung wird durch Brechweinstein Calomel ausgeschieden; gesättigte Lösungen des Cyanides und Bromides des Quecksilbers werden nicht getrübt. Die Kaliumchromate werden sogleich zu braunem Chromoxydsalz reducirt. Auch auf Silbernitrat wirkt Brechweinstein reducirend; der weisse Niederschlag, welcher durch das Nitrat in gesättigter Lösung des letzteren entsteht, verschwindet zwar beim Umschütteln sogleich. Wenn man aber die Brechweinsteinlösung mit soviel

Natron versetzt, dass sie eben wieder klar wird, Ammoniak zugibt und nun Silbernitrat an die Oberfläche der Mischung fliessen lässt, so scheidet sich schwarzes Oxydul Ag^4O ab.

4000 Teile Wasser, in welchen 1 Teil Brechweinstein enthalten ist, werden durch Schwefelwasserstoff nur noch braun gefärbt; erst auf Zusatz von Salzsäure fällt rotes Schwefelantimon Sb^2S^3 heraus, was bei concentrirteren, rein wässerigen Lösungen sogleich erfolgt. Das gefällte amorphe Antimonsulfid kann in der bei Kermes (§ 143, S. 556) angeführten Art leicht in krystallisirte Form gebracht werden.

Wird der Brechweinstein in 100 Teilen Salzsäure von ungefähr 1.170 sp. Gew. gelöst, so vermag Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervorzurufen.

Der bei 108° entwässerte Brechweinstein gibt bei 200° noch ein Mol. OH^2 ab:



$$C^4H^4O^6K(SbO) = OH^2 + \mathrm{COOK}\begin{matrix}\mathrm{COO}\\ \mathrm{CHO}\\ \mathrm{CHO}\end{matrix}\!\!>Sb.$$

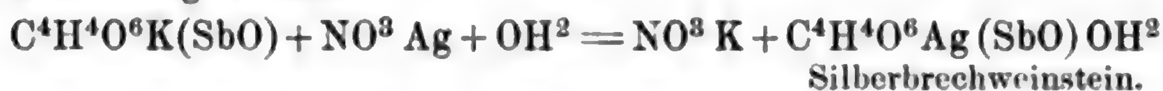
Dieses Umwandlungsproduct löst sich in Wasser wieder zu gewöhnlichem Brechweinsteine. Ganz entsprechende Zusammensetzung, wie dem ersteren, kommt auch der Verbindung zu, welche man durch Kochen von Wismuthydroxyd mit Weinstein erhält: $C^4H^2O^6KBi$. Während hier vier H durch das dreiwertige Wismut und das einwertige Kalium ersetzt wird, finden sich alle vier H durch Pb^2 vertreten in dem Salze $C^4H^2O^6Pb^2$, welches krystallisirt, wenn Bleizucker einen Tag lang mit Weinstein gekocht wird; zersetzt man es unter Alcohol durch Schwefelwasserstoff, so erhält man eine Lösung von Weinsäure.

Auch das saure Kaliumoxalat ist imstande, Antimon an Stelle von drei Atomen Wasserstoff aufzunehmen und das gut krystallisirbare Salz $(\mathrm{COOK\,COO})^3Sb + 6\,OH^2$ zu liefern.

Streut man Brechweinstein in einen glühenden Porzellantiegel, so verkohlt ersterer, verglimmt unter Funkensprühen und stösst „Antimonrauch" aus. Mit dem Lötrohre auf Kohle erhitzt, zeigt der Brechweinstein diesen Rauch und Beschlag von Antimonoxyd Sb^2O^3 deutlicher und wird zum Teil zu

glänzenden, spröden Körnern reducirt. Tränkt man einen Asbestfaden mit Brechweinsteinlösung und führt ihn nach dem Trocknen in die Spitze einer nicht leuchtenden, einfachen Gasflamme ein, so färbt sich diese grünlich. Erhitzt man Brechweinstein im Reagensrohre, so zerspringt er, verkohlt und gibt denselben Geruch aus, wie die Weinsäure unter gleichen Umständen.

In dem auf 200° erhitzten Brechweinsteine nimmt das Antimon die Stelle von drei Atomen Wasserstoff ein; im gewöhnlichen Brechweinsteine ist hingegen die für sich nicht darstellbare Gruppe *Antimonyl* Sb O an der Stelle eines Wasserstoffatomes der Weinsäure anzunehmen. Sowie im Brechweinsteine neben dem Antimonyl Kalium statt H vorhanden ist, so können auch andere Elemente oder Atomgruppen ausser dem Kalium eintreten, um „Brechweinsteine" (Emétiques der Franzosen) zu bilden, und zwar einwertige Elemente oder Atomgruppen oder zweiwertige. Dahin gehört z. B. der krystallisirte, weisse Niederschlag, welcher durch Silbernitrat in Brechweinsteinlösung entsteht:



$$C^4H^4O^6K(SbO) + NO^3Ag + OH^2 = NO^3K + C^4H^4O^6Ag(SbO)OH^2$$

Silberbrechweinstein.

Ebenso der durch Bleizucker zu erhaltende Bleibrechweinstein $(C^4H^4O^6SbO)^2Pb$. Ferner der Uranylbrechweinstein $(C^4H^4O^6UOSbO) + 4OH^2$, dann die Strontiumverbindung $(C^4H^4O^6SbO)^2Sr$, Baryumverbindung u. s. w. Mischt man die Auflösungen von Strychninnitrat und Brechweinstein, so krystallisirt nach einigen Stunden in der Kälte ein Brechweinstein, in welchem das Strychnin an die Stelle des Kaliums eingetreten ist. Eine entsprechende Chininverbindung erhält man auf diese Art nicht, wohl aber diejenige des Chinidins (Conchinins).

Anderseits können auch Arsen, Wismut und Bor den Brechweinsteinen entsprechende Verbindungen liefern, indem die einwertigen Gruppen As O, Bi O, BO (Seite 530), gerade so wie das Antimonyl den Wasserstoff in einer der beiden Carboxylgruppen der Weinsäure vertreten.

Wenn man den eben erwähnten Baryumbrechweinstein genau mit der erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure zerlegt, so erhält man eine Auflösung, worin die Säure $\begin{matrix} CH\,OH\,CO\,O \\ CH\,OH\,CO\,O \end{matrix} \rangle Sb(OH)$ angenommen werden mag; setzt man Kali zu, so erhält man wieder Brechweinstein. Dieses muss aber sofort geschehen, da sich jene „Tartrylantimonige Säure" sehr bald trübt und antimonige Säure $Sb(OH)^3$ fallen lässt.

Auch die beiden isomeren zweibasischen Säuren $C^4O^4(OH)^4(CO\,OH)^2$, nämlich die Schleimsäure und die Zuckersäure, sind imstande, dem Brechweinsteine vergleichbare Salze zu liefern.

Weniger leicht als der gewöhnliche Brechweinstein, aber in denselben Formen krystallisirt der entsprechende Ammoniumbrechweinstein. Die Natriumverbindung wird an der Luft feucht.

Prüfung. Die Krystallisationsfähigkeit des Brechweinsteines ist so bedeutend, dass er leicht rein zu gewinnen ist. Er kann *Weinstein* beigemischt enthalten, der sich erkennen lässt, indem man Sodalösung (1 in 10) auf die Krystalle giesst; bei Gegenwart von Weinstein entwickelt sich Kohlensäure. Ausserdem ist die Löslichkeit des Weinsteines (vergl. diesen, § 83) viel geringer, als die des Brechweinsteines.

Mit *Kaliumoxalat* verunreinigten Brechweinstein löst man in 20 Teilen Wasser, erwärmt mit 10 Teilen Ammoniak nach und nach zum Sieden und filtrirt. Bei Anwesenheit von Oxalsäure entsteht auf Zusatz von Gypslösung eine Trübung. Jenes Filtrat kann ferner zur Prüfung auf *Calcium*, sowie auf *Salzsäure* benutzt werden.

Aus dem oben angedeuteten Verhalten der Arsensäure folgt, dass in einem klar löslichen Brechweinsteine *Arsen* wohl in Form von Arsenigsäure-Anhydrid vorhanden sein könnte. Dieses lässt sich in verschiedener Art auffinden:

1. Während Schwefelantimon durch Salzsäure leicht in Lösung gebracht werden kann, begünstigt dieselbe (siehe Arsenige Säure § 47, S. 172) die Fällung des Schwefelarsens. Löst man also z. B. Brechweinstein, dem 1 pC oder selbst noch

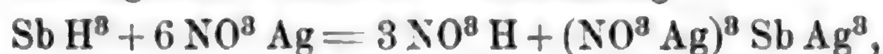
weniger Arsenigsäure-Anhydrid beigemengt ist, im hundertfachen Gewichte Salzsäure von ungefähr 1.16 sp. Gew., so wird durch Schwefelwasserstoffgas nur hellgelbes Schwefelarsen gefällt. Tropft man die wässerige Auflösung des Gases zu der Mischung, so fallen zuerst rotgelbe Flocken von Schwefelantimon heraus, lösen sich aber beim Umschütteln und werden alsbald durch Schwefelarsen ersetzt. Man kann jener Salzsäurelösung noch halb soviel Wasser zusetzen, ohne dass ein bleibender Niederschlag von Sb^2S^3 entsteht, wenn SH^2 eingeleitet wird.

Das Antimonsulfid Sb^2S^3 ist sogar, wie schon oben (Seite 540) angedeutet, in Wasser löslich, versetzt man 1000 Teile Wasser, worin 1 Teil Brechweinstein gelöst ist, mit dem gleichen Volum schwachem Schwefelwasserstoffwasser, so entsteht nach einer Stunde eine gelbe Färbung, aber kein Niederschlag von Schwefelantimon (vergl. Arsenigsäure-Anhydrid, § 47).

2. Man übergiesst gleiche Mengen Brechweinstein, Eisenpulver (§ 13) und Zinkfeile mit Natronlauge (1.33 sp. Gew.), setzt ein Gasentwickelungsrohr auf und erwärmt im Wasserbade.

Ausser dem reichlich auftretenden Wasserstoffgase entwickelt sich bei Anwesenheit von Arsen auch Arsenwasserstoff, wodurch ein mit Silberlösung betupfter Papierstreifen geschwärzt wird (vergl. S. 130), wenn man ihn in ein Reagensrohr schiebt, in welches man das Gas einströmen lässt. Antimonwasserstoff, SbH^3, bildet sich unter diesen Umständen nicht, wie ein gleichzeitig anzustellender Gegenversuch mit zuverlässig reinen Substanzen darthut.

3. Ferner kann man auch durch verdünnte Schwefelsäure und Zink Wasserstoff entwickeln, die Brechweinsteinlösung beifügen und das Gas durch Silbernitratlösung streichen lassen. Das Antimonwasserstoffgas, das sich dem Wasserstoffe beimengt, gibt in einer Auflösung von 10 Teilen Silbernitrat in 7 Teilen Wasser zu folgender Reaction Veranlassung:



$$Sb\,H^3 + 6\,NO^3\,Ag = 3\,NO^3\,H + (NO^3\,Ag)^3\,Sb\,Ag^3,$$

aber in einer verdünnteren Silberlösung zerfällt die letztere Verbindung, welche nur in grüngelber Lösung bekannt ist:

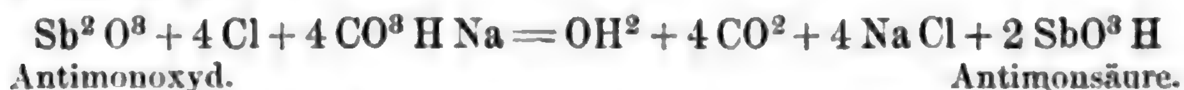
$$(NO^3\,Ag)^3\,Sb\,Ag^3 + 3\,OH^2 = 3\,NO^3\,H + Sb\,(OH)^3 + 6\,Ag.$$

Leitet man daher Antimonwasserstoff z. B. in Zehntelnormal-Silberlösung, so erhält man alsbald einen schwarzen Niederschlag von fein zerteiltem Silber.

Zugleich mit entwickeltes Arsenwasserstoffgas wird zu Wasser und arseniger Säure oxydirt, welche in Lösung bleibt. Wird letztere genau mit Ammoniak neutralisirt, so fällt Silberarsenit nieder, wenn der Brechweinstein arsenhaltig war.

4. Löst man Brechweinstein in Salzsäure von 1.16 sp. Gew., fügt ein wenig Zinnchlorür $Sn Cl^2 + 2 OH^2$ bei und erwärmt, so bleibt die Mischung farblos, aber bei Gegenwart geringster Mengen arseniger Säure werden braune Flocken von Arsen abgeschieden, oder doch eine braune Färbung hervorgerufen. Metallisches Zinn veranlasst die Reduction von Antimon und Arsen zugleich.

Um den Brechweinstein *volumetrisch* zu bestimmen, macht man die Auflösung einer gewogenen Menge des ersteren mit Mononatriumcarbonat alkalisch und lässt dazu titrirte Chlorkalklösung fliessen, bis eben ein geringer Überschuss dieser letzteren vorhanden ist, welchen man mit Hülfe von Jodkaliumstärkepapier erkennt. Indem man den Chlorkalk zurücktitrirt, erfährt man, wieviel Atome Chlor von dem Brechweinsteine verbraucht worden sind. Je zwei derselben zeigen ein Atom Antimon an:



$$\underset{\text{Antimonoxyd.}}{Sb^2 O^3} + 4 Cl + 4 CO^3 H Na = OH^2 + 4 CO^2 + 4 Na Cl + 2 \underset{\text{Antimonsäure.}}{SbO^3 H}$$

Geschichte. ADRIAN VON MYNSICHT lehrte 1631 die Darstellung des Brechweinsteines; er röstete Schwefelantimon (Crocus metallorum) mit Sal Absinthii, d. h. durch Einäschern des Wermutes gewonnener Pottasche, laugte das Product aus und kochte das zurückbleibende Antimonoxyd-Kali mit Weinstein. GLAUBER empfahl 1648 die Anwendung eines reineren Antimonoxydes, der sogenannten Spiesglanzblumen, erhalten durch Verbrennen des Antimons in offenem Tiegel.

§ 141. Antimontrichlorid. Antimonchlorür. — Stibium trichloratum.

Bildung. Wenn man Antimonsulfid mit Wasser in Platinschalen kocht, so wird ersteres zersetzt. Salzsäure von jeder Concentration gibt daher, und zwar schon in der Kälte, Veranlassung zur Bildung von Antimonchlorid und Schwefelwasserstoff. Sammelt sich der letztere in reichlicher Menge an, so kann ein Gleichgewichtszustand eintreten, während dessen die noch vorhandene Salzsäure unwirksam ist. Die Zersetzung des Sulfids schreitet aber wieder weiter, wenn der Schwefelwasserstoff entfernt wird. Umgekehrt kann dieser aber auch die Rückbildung von Antimonsulfid herbeiführen, wenn z. B. der Druck wächst. Man kann also schon durch Wasser, leichter durch Salzsäure das Antimonsulfid völlig zersetzen, wenn der Schwefelwasserstoff fortwährend abgeleitet wird. Ein Hauptgrund dieser merkwürdigen Erscheinungen liegt in der Wärmeentwickelung, welche bei jenen verschiedenen Reactionen auftritt.

Auch durch Chlorgas wird das Schwefelantimon unter Bildung von Chlorür angegriffen, und ferner entsteht letzteres, wenn man gepulvertes Antimon oder Schwefelantimon mit Quecksilberchlorid destillirt.

Antimon verbrennt in Chlorgas nicht zu Chlorür, $SbCl^3$, sondern zu Pentachlorid, $SbCl^5$.

Darstellung. Nach der Gleichung:

$$\underset{336}{Sb^2S^3} + \underset{219}{6\,HCl} = \underset{102}{3\,SH^2} + \underset{453}{2\,SbCl^3}$$

sind von einer Salzsäure, welche 25 pC HCl enthält (sp. Gew. 1.123) 876 Teile zur Zersetzung von 336 Teilen Schwefelantimon erforderlich; in Wirklichkeit muss aber ungefähr doppelt soviel genommen werden, weil die Säure in gleichem Verhältnisse verdünnter wird, in welchem Antimonchlorid entsteht. Auch geht durch Verdampfung ein nicht unerheblicher Teil der ersteren verloren.

Zunächst digerirt man das fein gepulverte Antimonsulfid (Spiesglanz, § 142) mit verdünnter Salzsäure, um das selten

fehlende Calciumcarbonat zu beseitigen. Alsdann giesst man nur einen Teil der stärkeren Säure auf das Sulfid, weil anfangs eine sehr lebhafte Gasentwickelung eintritt. Lässt diese nach, so erwärmt man die Mischung in einem geräumigen Kolben und fügt nach und nach die übrige Salzsäure bei, im ganzen auf 1 Teil des Minerales 4 bis 5 Teile Säure. Wenn die Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufhört, und doch noch eine geringe Menge Schwefelantimon übrig ist, so filtrirt man die Auflösung durch Asbest, Schiessbaumwolle oder Glaswolle in das sechsfache Volum Wasser, wodurch Oxychlorid als anfangs amorpher, aber bald krystallinisch zusammensinkender Niederschlag gefällt wird. Indem man denselben auswäscht, gehen Eisen und Kupfer, welche in dem Spiesglanze vorhanden gewesen sein mochten, in das Filtrat über, wodurch allerdings auch eine kleine Menge Antimon weggeführt wird.

Das auf angegebene Art erhaltene Antimonoxychlorid trocknet man nach dem Auswaschen in gelinder Wärme. 2 Teile desselben, in 7 Teilen reiner Salzsäure (1.124 sp. Gew.) gelöst, geben eine Antimonchloridflüssigkeit von 1.34 bis 1.36 sp. Gew. bei 15 ^{0}, welche sich zu den wenigen, heute noch üblichen Verwendungen dieses Präparates eignet. Man erhält leicht ein arsenfreies Antimonchlorid, weil etwa vorhandenes Arsen durch den Schwefelwasserstoff in Sulfid As^2S^3 verwandelt wird, welches die Salzsäure nicht angreift. — Bleichlorid, welches dem Antimonoxychlorid beigemengt sein kann, wird von der schwach erwärmten Salzsäure ebenfalls kaum aufgelöst.

Unterwirft man das getrocknete Oxychlorid der Destillation, so geht wasserfreies Chlorid über, welches sich in der Vorlage krystallinisch verdichtet.

Zusammensetzung.	Sb	120.0	52.98
	3 Cl	106.5	47.02
	$SbCl^3$	226.5	100.00

Das Antimontrichlorid entspricht wahrscheinlich der Molecularformel Sb^4Cl^{12}.

Eigenschaften. Dasselbe ist eine weisse, grossblätterige Masse von 3.06 sp. Gew. bei 26°; bei 72° schmilzt es zu einer klaren, dicklichen Flüssigkeit, welche bei der Abkühlung wieder erstarrt. Eine Spur concentrirter Salzsäure erhält das Antimonchlorid längere Zeit flüssig; es mischt sich alsdann klar mit krystallisirbarer Essigsäure, Benzol, Äther, absolutem Alcohol, Schwefelkohlenstoff, nicht mit Chloroform oder Ligroïn. Festes Antimonchlorid löst sich sehr reichlich in warmem Benzol, färbt dasselbe schön violett und krystallisirt beim Erkalten in grossen Tafeln des rhombischen Systems.

An der Luft zerfliesst das Chlorid zu einer trüben oder, bei Gegenwart von freier Salzsäure, klaren Flüssigkeit, welche jedenfalls nur mit sehr wenig Wasser verdünnt werden kann, ohne sich zu trüben. Wohl aber liefert das geschmolzene, etwas Salzsäure enthaltende Antimonchlorid klare Lösungen, wenn mehr Salzsäure oder concentrirte Weinsäurelösung, oder auch Glycerin zugesetzt wird. Solche Mischungen vertragen alsdann noch Wasser, ohne sich bleibend zu trüben.

Bei 223° siedet das Antimonchlorid und geht unverändert über. In geschmolzenem Zustande nimmt es mit Leichtigkeit noch 2 Atome Chlor auf und bildet eine stark rauchende, leicht verdampfende, bei −6° krystallisirende Flüssigkeit, welche schon von 140° an wieder Chlor verliert und bei 200° vollständig zu $Sb\,Cl^3$ reducirt ist. Dieses Fünffach-Chlorantimon ist daher geeignet, Chlor an manche organische Substanzen zu übertragen. Durch Wasser wird daraus unter starker Wärmeentwickelung fast alles Antimon als amorphe Pyroantimonsäure gefällt: $2\,Sb\,Cl^5 + 7\,OH^2 = 10\,H\,Cl + \underbrace{Sb^2\,O^7\,H^4}_{\text{Pyroantimonsäure.}}$

Die Niederschläge, welche durch Zusatz von Wasser zu Dreifach-Chlorantimon entstehen, wechseln in betreff ihrer Zusammensetzung je nach der Menge des Wassers und nach der Temperatur. Kommen höchstens 4 Mol. Wasser auf 1 Mol. $Sb\,Cl^3$, so findet einfach Umtausch von Cl^2 gegen Sauerstoff statt: $Sb\,Cl^3 + OH^2 = 2\,H\,Cl + Sb\,O\,Cl$.

Bei grösseren Wassermengen entstehen mehr und mehr sauerstoffreichere Oxychloride, so z. B. namentlich das der durchschnittlichen Zusammensetzung $Sb^4O^5Cl^2$ entsprechende *Algarotpulver*, welches auch als Verbindung des einfachsten Oxychlorides mit Oxyd aufgefasst werden mag: $(SbOCl)^2Sb^2O^3$. In diesen Oxychloriden beträgt die Summe der Affinitäten des Sauerstoffes und Chlores dreimal soviel wie die Affinitäten der als dreiwertig gerechneten Antimonatome.

Durch reichliche Mengen von Wasser wird den Oxychloriden mehr und mehr Chlor entzogen, aber erst beim Erwärmen mit Sodalösung werden dieselben völlig in Sb^2O^3 verwandelt. Von concentrirter Weinsäurelösung werden die Oxychloride leicht aufgenommen; Wasserzusatz bewirkt alsdann keine Trübung.

Wird fein gepulvertes Schwefelantimon in siedendes Antimonchlorid eingetragen, das frei von Salzsäure und Wasser sein muss, so löst es sich und liefert beim Erstarren zerfliessliche, gelbliche Krystalle der Verbindung Sb^8SCl^{22} oder $Sb^2SCl^4(SbCl^3)^6$, welche durch Wasser zersetzt werden. Die entsprechende Sauerstoffverbindung entsteht, wenn Antimonoxyd in siedendem Antimontrichloride gelöst wird.

Eigenschaften der Antimontrichloridlösung, Liquor stibii chlorati.

Sie gibt mit dem vierfachen oder fünffachen Gewichte Wasser einen steifen Brei von anfangs amorphem Oxychlorid, SbOCl, mit mehr Wasser das oben erwähnte Algarotpulver. Die Antimonchloridlösung mischt sich unter Erhitzung in jedem Verhältnisse klar mit absolutem Alcohol, Glycerin und mit dem doppelten Volum Weingeist von 0.815 sp. Gew. Brom wird in reichlicher Menge mit gelber bis roter Farbe von dem Antimonchlorid aufgelöst, Jod mit rotbrauner Farbe; aus der in gelinder Wärme mit Jod gesättigten Antimonchloridlösung schiessen in der Kälte Krystallnadeln von Jod an.

Im Gegensatze zu Brechweinsteinlösung (§ 140, S. 538) mischt sich Antimonchlorid klar mit Eisenchlorid, auch mit

gesättigten Lösungen der Chloride der Alkalimetalle und des Salmiaks. In letzterem Falle bilden sich Doppelchloride, welche beim Abdampfen krystallisiren, wie z. B. die Verbindungen $SbCl^3(NH^4Cl)^2OH^2$ und $SbCl^3(KCl)^3$; durch viel Wasser werden sie zersetzt. Verdünnt man Antimonchlorid mit Wasser, bis kein weiterer Niederschlag mehr entsteht, so enthält die vom Oxychlorid abfiltrirte Flüssigkeit nur noch sehr wenig Antimon. Beim Aufkochen trübt sie sich ebensowenig, als nach Zusatz von Ammoniak oder Phosphorsäure (vergl. bei Brechweinstein S. 538), wohl aber durch Arsensäure, Gerbsäure, Schwefelwasserstoff.

Prüfung der Lösung. Dieselbe muss aus offener Schale bei mässiger Hitze ohne Rückstand verdampfen. Ist die Antimonchloridlösung nicht gefärbt, oder höchstens schwach gelblich, so kann sie nicht soviel *Kupfer* oder *Eisen* enthalten, dass ihre Anwendung zum äusserlichen Gebrauche beeinträchtigt wird. Um diese beiden Metalle und *Arsen* nachzuweisen, fällt man die Lösung vollständig mit heissem Wasser und setzt Ferrocyankalium zu, wodurch nunmehr Antimon nicht gefällt wird, wohl aber Eisen und Kupfer. Das Filtrat gibt bei Abwesenheit von Arsen nur eine gelbe Färbung (§ 140, S. 540), aber keinen Niederschlag, wenn man Schwefelstoffwasser zusetzt. Zu genauerer Nachweisung des Arsens passt hier auch das bei der Prüfung des Brechweinsteins (Seite 543, 3) angegebene Verfahren.

Chlorblei kann in einem Präparate, das sich klar mit gleichviel Weingeist mischt, nicht in erheblicher Menge vorhanden sein, da ersteres in Alcohol fast gar nicht löslich ist. Auf *Salpetersäure und Schwefelsäure* prüft man die vom Algarotpulver abgegossene Flüssigkeit; sie darf Indigo nicht entfärben und durch Baryumsalze nicht getrübt werden. Wenn das Präparat das richtige specifische Gewicht besitzt und sich mit wenig Wasser schon stark trübt, so kann es nicht eine unstatthafte Menge *Salzsäure* enthalten.

Geschichte. Basilius Valentinus erhielt Antimonchlorür, als er gleiche Teile Sublimat und Schwefelantimon erhitzte:

$3\,HgCl^2 + Sb^2S^3 = 3\,HgS + 2\,SbCl^3$. Er verglich das Destillat seiner Erstarrungsfähigkeit wegen mit Eis oder Butter und stellte *„Butyrum antimonii“* auch dar, indem er Schwefelantimon mit Kochsalz und Thon oder geradezu mit Salzsäure erhitzte. Die allgemeine Annahme, dass Quecksilber ein Bestandteil dieses Präparates sei, widerlegte GLAUBER 1648. Auch das Oxychlorid hielt PARACELSUS für eine Quecksilberverbindung; es wurde später nach VITTORIO ALGAROTTO, gegen Ende des XVI. Jahrhunderts Arzt in Verona, benannt. „Oleum antimonii rubri cum mercurio“, aus dem roten Antimonoxysulfid, „Crocus antimonii“, mit Quecksilbersublimat destillirtes Antimontrichlorid, wurde 1604 in der Ratsapotheke zu Braunschweig gehalten.

Das Chlorid $SbCl^5$ entdeckte H. ROSE 1825.

§ 142. Natürliches Antimontrisulfid oder Schwefelantimon. — Stibium sulfuratum crudum.

Vorkommen. Ausgezeichnet spiessig krystallisirtes Schwefelantimon findet sich unter dem Namen *Grauspiesglanz, Spiesglas, Antimonglanz* in vielen Gegenden, doch nicht eigentlich in sehr grossen Mengen. Besonders ergibig ist das Bergwerk Castillejo im nördlichen Teile Maroccos.

Nur selten wird das Mineral in deutlicher ausgebildeten Formen, Säulen oder Pyramiden des rhombischen Systems von 4.6 sp. Gew. getroffen. Als Fundstätten ziemlich reinen Schwefelantimons sind zu nennen Liptau und Rosenau im nördlichen Ungarn, Felsöbanya in Ostungarn, Californien, die Insel Chios nnd ganz besonders Borneo.

Darstellung. Man bringt das rohe Spiesglanzerz in einen Tiegel mit durchbohrtem Boden, welcher in einem grösseren ähnlichen Tiegel ohne Loch steckt. Umgibt man die Tiegel mit mässigem Feuer, so schmilzt das Schwefelantimon und sickert („saigert“) von dem beigemengten Gestein ab in den unteren Tiegel.

Zusammensetzung.	2 Sb	240	71.42
	3 S	96	28.58
	$Sb^2 S^3$	336	100.00

Eigenschaften. Das strahlig krystallinische Schwefelantimon, im Handel auch *Antimonium crudum* genannt, ist dunkel bleigrau, glänzend oder oberflächlich bunt angelaufen. Von der Härte des Steinsalzes und ziemlich spröde, besitzen die Prismen doch eine geringe Biegsamkeit, wie denn auch gekrümmte Büschel desselben in der Natur vorkommen. Das Schwefelantimon schmilzt schon im Glasrohre in der einfachen Gasflamme zu einer dunkelbraunen, ziemlich beweglichen Flüssigkeit, welche sich mit einem weissen Rande von Antimonoxyd umgibt und nach plötzlichem Erkalten eine glänzende, amorphe Masse von 4.28 sp. Gew. darstellt, besonders wenn man das flüssige Mineral in kaltes Wasser giesst; zerrieben liefert es alsdann ein braunes, das unveränderte Sulfid ein rein schwarzes Pulver. Bei langsamer Abkühlung erstarrt dasselbe wieder krystallinisch und bei Ausschluss von Sauerstoff ist das Schwefelantimon in der Weissglut sogar destillirbar. An der Luft geröstet, gibt es Schwefeldioxyd aus und geht grösstenteils in die Oxyde $Sb^2 O^3$ und $Sb^2 O^4$ über. Durch Zusammenschmelzen mit Eisen und Kohle lässt sich dem Schwefelantimon der Schwefel leicht entziehen.

Zum pharmaceutischen Gebrauche muss dasselbe auf das feinste zerrieben und geschlämmt werden *(Stibium sulfuratum laevigatum)*, was am besten unter Befeuchtung mit Wasser geschieht. Schliesslich entzieht man demselben das Schwefelarsen durch Digestion mit Ammoniak und Auswaschen, sobald es sich arsenfrei erwiesen. Käme es darauf an, arsenfreies schwarzes Schwefelantimon darzustellen, so müsste man reinen Kermes in der Seite 556 angegebenen Art in krystallisirtes Sulfid umwandeln.

Salzsäure wirkt auf das Schwefelantimon, wie bei Antimonchlorid (§ 141) erwähnt. Siedende Natronlauge und Kalilauge lösen einen Teil des Schwefelantimons zu Schwefelsalzen

auf und lassen ein braunes Gemenge von Oxysulfid und Antimonigsäuresalz (Antimonit).

Prüfung. Man löst das Schwefelantimon in überschüssiger, starker Salzsäure auf und untersucht die Auflösung, wie bei Liquor stibii chlorati angegeben. Die während des Kochens entweichenden Dämpfe werden in einer gekühlten Vorlage verdichtet und auf Arsen geprüft; in derselben kann sich Schwefelarsen bilden, welches schon daran kenntlich ist, dass es sich mit Leichtigkeit in Ammoniumcarbonat löst. Schwefelarsen widersteht der Salzsäure hartnäckig, kann also ungelöst zurückbleiben, wenn man es an Salzsäure fehlen lässt. — Der Arsengehalt des (gerade deshalb vorzuziehenden) ungarischen Schwefelantimons beträgt bisweilen nur 1 pro Mille.

Geschichte. Die Benutzung des Antimonsulfides zu arzneilichen und cosmetischen Zwecken war im Oriente schon im höchsten Altertume gebräuchlich, namentlich diente das Mineral auch bei Augenkrankheiten, womit wohl die Schwärzung der Augenbrauen zusammenhängt, die heute noch in der mohammedanischen Welt beliebt ist. Im XVII. Jahrhundert vor Christus holte eine ägyptische Flotte aus dem äussersten Nordosten Africas *Setem* oder *Stimmi*, wie das Schwefelantimon auf Inschriften aus jener Zeit heisst. In Reibschalen der Laboratorien altägyptischer Tempel (z. B. in demjenigen von Denderah) hat sich das Pulver jener Substanz gefunden. Aus Stimmi ist Stibium der neueren Sprachen entstanden.

Im Alten Testamente bedeutet *kachal* schwärzen, besonders die Augenlider schwärzen; das hierzu gebrauchte Schwefelantimon wird im Talmud Kôchal, arabisch Kuhl genannt, allerdings gelegentlich auch mit Bleiglanz verwechselt. Die arabische Medicin bediente sich ebenfalls des Spiesglanzes, welcher namentlich damals schon (siehe oben, Seite 550) aus Marocco, wie auch aus Persien, in den Handel kam. Heute noch trifft man „Kohol" zu den erwähnten Zwecken in den Bazars von Nordafrica. Der Ausdruck Alcohol wurde im europäischen Mittelalter in nicht genau aufgeklärter Weise auf die weingeistige Flüssigkeit übertragen, mit welcher Kohol angerieben

wurde; al ist der arabische Artikel. Anderseits fand das gleiche Wort auch Anwendung zur Bezeichnung sehr fein gepulverter Substanzen. (Vergl. Geschichte des Alcohols.)

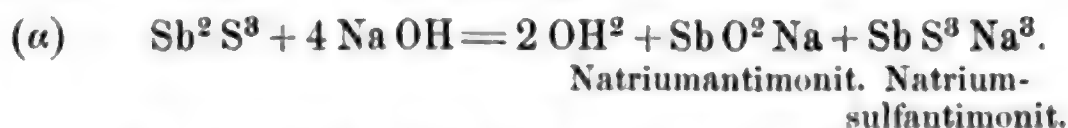
Schon in der Medicinschule von Salerno (in „Circa instans") wurde im XII. Jahrhunderte oder früher das Wort *Antimonium* üblich, wahrscheinlich aus dem arabischen Ithmid oder Athmod und diese aus Stimmi entstanden.

Basilius Valentinus widmete seine Hauptschrift den damals ziemlich zahlreichen Präparaten dieses Elementes. Da bisweilen üble Folgen ihrer Anwendung bemerkt wurden, so verbot z. B. 1566 das Pariser Parlament alle solche Medicamente.

Basilius Valentinus erkannte den Schwefelgehalt des Grauspiesglanzerzes, und Angelus Sala warnte 1617 vor darin vorhandenem Arsen.

§ 143. Künstliches Antimontrisulfid. Rotes Antimonsulfür. Kermes. — Stibium sulfuratum rubeum.

Bildung. Amorphes Dreifachschwefelantimon lässt sich erhalten durch Kochen des in der Natur vorkommenden krystallisirten Sulfids mit Ätzlauge:



(α) $Sb^2S^3 + 4\,NaOH = 2\,OH^2 + SbO^2Na + SbS^3Na^3$.

Natriumantimonit. Natriumsulfantimonit.

Die Auflösung gibt auf Zusatz von Säuren rote Flocken von Antimonsulfid:

(β) $SbO^2Na + SbS^3Na^3 + 4\,HCl = 2\,OH^2 + 4\,NaCl + Sb^2S^3$.

Schwefelantimon-Schwefelnatrium entsteht auch, wenn entwässertes Natriumsulfat, Kohle und Schwefelantimon innig gemischt geglüht werden. Weit schwächer wirken kohlensaures Natrium und Kalium in wässeriger Lösung auf das Schwefelantimon, aber gerade dieses Product hat in der Pharmacie Aufnahme gefunden.

Die Entstehung desselben beruht darauf, dass Antimonoxyd in der Wärme von Schwefelnatrium gelöst wird, beim

Erkalten aber infolge von Umsetzungen Antimonsulfid niederfällt und Schwefelnatrium nebst Natriumhydroxyd in Lösung bleibt:

(γ) $Sb^2 S^3 + 3\,CO^3 Na^2 = 3\,CO^2 + 3\,Na^2 S + Sb^2 O^3$ und

(δ) $Sb^2 O^3 + 3\,Na^2 S + 3OH^2 = 6\,NaOH + Sb^2 S^3$.

Ausserdem aber entstehen hierbei nach Gleichung α Verbindungen von Schwefelantimon mit Schwefelnatrium, sowie Thiosulfat und Sulfat; das Filtrat lässt auf Zusatz von Säuren Schwefelantimon fallen. In dem grossen Überschusse von Natriumcarbonat löst sich ferner in der Wärme auch Antimonoxyd auf, welches beim Erkalten des Filtrates langsam auskrystallisirt. Kocht man Antimonoxyd mit Sodalösung, so entstehen im Filtrate in geringer Menge prismatische Kryställchen, wie diejenigen. welche im Kermes neben dem amorphen Sulfide zu sehen sind. Nimmt man Ätznatron zu diesem Versuche, so erhält man nach dem Erkalten eine zunächst vorwiegend amorphe Ausscheidung, die sich aber nach einigen Tagen in dicke, rhombische und dreieckige Krystalltäfelchen verwandelt.

Die Gleichungen γ und δ umfassen daher keineswegs den ganzen Vorgang der Kermesbildung.

Darstellung. Man kocht 1 Teil äusserst fein zerriebenes, natürliches Schwefelantimon zwei Stunden lang mit 25 Teilen Soda und 250 Teilen Wasser, indem man umrührt und das verdampfende Wasser ersetzt. Die heiss filtrirte, farblose Flüssigkeit beginnt bei ungefähr 70° sich zu trüben und setzt bis zu 45° den meisten Kermes ab; doch liefert selbst die bei dieser Temperatur abfiltrirte Flüssigkeit nach längerem Stehen bei 15° immer noch eine kleine Menge Kermes. Die Abscheidungstemperatur ist abhängig von der Concentration der Flüssigkeit; das in der Kälte vollkommen klare Filtrat, welches zuletzt vom Kermes abfliesst, trübt sich wieder, wenn es stark eingedampft wird, und gibt noch eine Spur Kermes.

Der Niederschlag aus dem ersten Filtrate wird mit kaltem Wasser gewaschen, bis dieses nicht oder doch kaum mehr

alkalisch abfliesst. Hierauf wird derselbe an der Luft rasch getrocknet, und zuletzt einige Stunden einer Temperatur von 100° ausgesetzt, um das Präparat von dem mit einiger Hartnäckigkeit haftenden Wasser zu befreien.

Der Kermes muss vor Licht und Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden, sonst würde er sich allmählich oxydiren, besonders wenn er unvollständig ausgewaschen worden war und noch Spuren von Schwefelnatrium enthält. Über die Beseitigung des letzteren gibt die Prüfung des Filtrates mit Nitroprussidnatrium Aufschluss; solange noch in Wasser lösliches Schwefelmetall im Waschwasser vorhanden ist, färbt sich dieses mit jenem Reagens violett.

Die von dem ersten Absatze abgegossene Flüssigkeit ist reich genug an Natriumcarbonat, um noch wiederholt neue Mengen Schwefelantimon in Kermes überzuführen, dessen Zusammensetzung sich mehr und mehr ändert, da die Flüssigkeit sich fortwährend an Schwefelnatrium bereichert. Es gelingt selbst bei sehr anhaltendem Kochen, schon wegen der Bildung der oben erwähnten Nebenproducte nicht, eine gegebene Menge Schwefelantimon vollständig in Kermes zu verwandeln; die Ausbeute pflegt 70 pC nicht zu übersteigen.

Je nach den Einzelheiten des Verfahrens wird der in der Kälte entstehende Absatz verschieden sein, daher der „Kermes“ jeweilen nach der betreffenden Vorschrift darzustellen ist.

Eigenschaften. Der Hauptsache nach ist der Kermes nichts anderes als amorphes Schwefelantimon Sb^2S^3 von weit geringerem specifischem Gewichte als das krystallisirte Mineral. Seiner eigentümlichen, rotbraunen Farbe entsprechend, wird er als „rubeum“ bezeichnet. Dünne Häutchen des Kermes, welche sich fest an die Glaswände anlegen, sehen mehr gelb aus, während der gleiche zusammengesetzte *Antimonzinnober* (§ 140, S. 539) sich durch rote Farbe auszeichnet.

Bei rascher Abkühlung, nach der obigen Vorschrift vermittelst Soda dargestellt, enthält der Kermes nur wenige oder oft gar keine Kryställchen von Antimonoxyd beigemischt. Will man ein oxydreiches Präparat haben, so muss man statt

des in alkalischen Carbonaten nur schwer löslichen krystallisirten Schwefelantimons das amorphe, wie oben erwähnt, durch Säuren gefällte Sulfid anwenden. Wird dieses mit Sodalösung gekocht, so fällt in der Kälte ein Niederschlag heraus, worin das Microscop Krystalle des Oxydes Sb^2O^3 neben dem amorphen Sulfide zeigt; vermittelst Weinsäure lässt sich ersteres leicht ausziehen. Während der Abkühlung der Lauge scheidet sich zuerst Schwefelantimon ab, das Oxyd vorwiegend erst später. Wartet man ab, bis die Flüssigkeit in der Temperatur, in welcher der Kermes sich bildet, auf ungefähr 60° gesunken ist, und gibt den Niederschlag alsdann auf das Filtrum, so fällt der bei weiterer Abkühlung im Filtrate entstehende Kermes so oxydreich aus, dass die Kryställchen oft schon für das unbewaffnete Auge deutlich genug werden.

Hierin liegt ein Grund mehr für die ungleiche Beschaffenheit des Präparates bei Darstellungen, welche doch nur in untergeordneten Puncten von einander abweichen.

Die chemischen Eigenschaften des amorphen, braunroten Antimonsulfides sind übrigens die gleichen, wie die des krystallisirten. Erhitzt man in einer offenen Flasche Kermes oder aus Brechweinstein oder Antimonchlorid gefälltes Antimonsulfid mit Glycerin auf 150°, so geht es nach einigen Stunden, rascher in höherer Temperatur, unter sehr auffallender Verdichtung in die schwarze Form über und zeigt unter dem Microscope die zierlichsten, stahlglänzenden Krystallnadeln. Die Schwärzung, doch zunächst ohne Krystallisation, beginnt auch bei ungefähr 150°, wenn Kermes für sich im Glasrohre erhitzt wird, wobei aber schon Schwefel sublimirt und Oxysulfid entsteht. Rasch geschmolzener und langsam erkaltender Kermes wird zu krystallinischem, schwarzem Sulfid.

Wird Kermes stundenlang in einer Flasche mit Salmiak-Lösung (1 in 8 Wasser) gekocht, so entweicht durch das aufgesetzte Rohr Schwefelammonium und die bei Siedehitze filtrirte Flüssigkeit lässt in der Kälte Antimonoxychlorid fallen. Schon Wasser allein, das man anhaltend mit Kermes kocht, veranlasst die Entwickelung von Schwefelwasserstoff;

das Filtrat trübt sich beim Erkalten durch Abscheidung einer geringen Menge von Antimonhydroxyd Sb O (OH), welches tagelang in der Flüssigkeit schwebend bleibt.

Prüfung. In betreff des Oxydgehaltes gibt schon die microscopische Besichtigung einer mit Glycerin auf dem Objectträger auszubreitenden Probe Aufschluss; man bestimmt denselben, indem man eine gewogene Menge Kermes mit Weinsäure, gelöst in 3 Teilen Wasser, digerirt. Um Arsen aufzufinden, verfährt man, wie bei Antimonchlorid, § 141, S. 549, angegeben, oder in der bei Brechweinstein, § 140, S. 542, erwähnten Art. Da das Schwefelarsen in alkalischen Flüssigkeiten so sehr leicht löslich ist, so kann es dem Kermes auch schon z. B. durch kalt gesättigte Auflösung von Mononatriumcarbonat (§ 76) entzogen werden, das Filtrat darf nach dem Ansäuern nicht Schwefelarsen fallen lassen.

Mit 200 Teilen Sodalösung (1 in 2 Wasser) auf 90° erwärmt, muss der Kermes, bis auf einen ganz unerheblichen Rückstand, eine klare, farblose Lösung geben; das beim Erkalten des Filtrates von ungefähr 60° an wiedererscheinende Schwefelantimon ist von Antimonoxyd in zahlreichen, kurzen Prismen begleitet.

Heissem Wasser, das mit dem Kermes einige Minuten geschüttelt wird, darf derselbe weder alkalische, noch saure Reaction verleihen, überhaupt nichts an dasselbe abgeben.

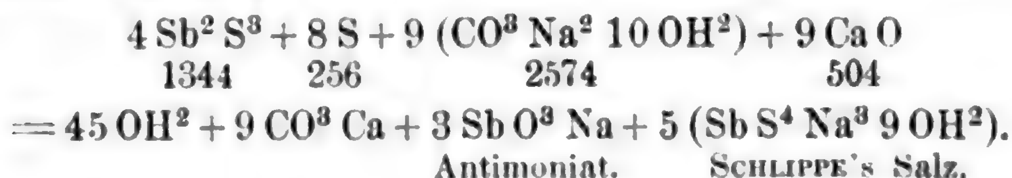
Geschichte. Indem Basilius Valentinus ein Gemenge von Schwefelantimon und Salmiak der Sublimation unterwarf, bemerkte er die Bildung von rotem Antimonsulfid. Glauber sowie N. Lémery stellten dasselbe durch Kochen des Grauspiesglanzes mit ätzenden und kohlensauren Alkalien dar. Ein Schüler des ersteren, Apotheker in Landau, machte den dortigen französischen Statthalter de Chastenay damit bekannt und durch diesen erhielt der Pariser Chirurg de la Ligerie davon Mitteilung und endlich durch letzteren 1713 der Carthäusermönch Simon in Paris. Als dieser 1714 einen Ordensbruder erfolgreich mit dem Präparate behandelte, gelangte es unter dem Namen Poudre des Chartreux alsbald zu hohem An-

sehen und der französische Staat kaufte 1720 von dem Wundarzte LA LIGERIE das Geheimnis der Darstellung des Pulvers. Es wurde durch Kochen ungarischen Schwefelantimons mit Pottaschelösung erhalten; die Pottasche gewann LIGERIE durch Verpuffung von Salpeter mit Kohle. In Frankreich erhielt das neue Heilmittel auch sofort den Namen *Kermes minerale*, indem man es seiner Farbe wegen mit der Kermes-Schildlaus, *Coccus Vermilio* G. PLANCHON (Coccus Ilicis L., zum Teil), verglich. Das befruchtete Weibchen derselben, in Südeuropa und Nordafrica auf Quercus coccifera L. lebend, war im Mittelalter, besonders in Montpellier, ein wichtiger Farbstoff der Scharlachfärberei, eine Anwendung, welche aus dem Oriente zu stammen scheint. Das Wort Kirm, das dem Ausdrucke Kermes zu Grunde liegt, bedeutet in Persien Wurm.

Seit der Einführung des Mineralkermes in die Medicin tauchten sehr zahlreiche Darstellungsweisen desselben auf. BERTHOLLET zeigte 1796, dass er aus Antimon und Schwefel besteht, und ROSE stellte 1839 seine Zusammensetzung fest.

§ 144. Antimonpentasulfid. — Stibium sulfuratum aurantiacum.

Darstellung. In der Natur kommt das Sulfid Sb^2S^5 nicht vor und durch Zusammenschmelzen von Antimon und Schwefel erhält man nur Sb^2S^3. Das erstere könnte wohl durch Zersetzung des Chlorids $SbCl^5$ gewonnen werden; in der Praxis zieht man aber vor, eine in Wasser lösliche Verbindung des Antimonsulfides mit Säure zu zersetzen. Zu diesem Zwecke eignet sich am besten das SCHLIPPE'sche Salz, welches sich beim Kochen von möglichst fein gepulvertem Antimonsulfid (§ 142) und Natronlauge mit Schwefel rasch bildet, nur langsam in der Kälte. Statt des Natron wendet man gewöhnlich Soda und Kalk an:



$$4\,Sb^2S^3 + 8\,S + 9\,(CO^3Na^2\;10\,OH^2) + 9\,CaO$$
$$\;\;1344 \qquad 256 \qquad\qquad 2574 \qquad\qquad 504$$
$$= 45\,OH^2 + 9\,CO^3Ca + 3\,SbO^3Na + 5\,(SbS^4Na^3\;9\,OH^2).$$
Antimoniat. SCHLIPPE's Salz.

Den beigesetzten Moleculargewichten entsprechen nahezu die runden Zahlen 16 . 3 . 30 . 6; in der Ausführung haben sich Verhältnisse, wie z. B. die folgenden, zweckmässig erwiesen: Schwefelantimon 3, Schwefel 1, Soda 9, Kalk 2. Von Nebenvorgängen abgesehen, welche in obiger Gleichung nicht ausgedrückt sind, wird durch eine Vermehrung der Soda und des Kalkes eine raschere Auflösung des Schwefelantimons herbeigeführt. Man löst die Soda im vierfachen Gewichte heissen Wassers, erhitzt zum Kochen, rührt den mit dem dreifachen Gewichte Wasser gelöschten Kalk dazu und trägt nach und nach das Gemenge von Schwefelantimon und Schwefel in die Lauge, welche im vollen Sieden erhalten wird, bis das Schwefelantimon verschwunden ist. Die noch warme Flüssigkeit lässt im Laufe eines Tages in einem verschlossenen, gusseisernen Kessel oder in einer Flasche braunes Schwefelantimon und das nicht gelöste Mineral fallen, worauf man die klar abzuziehende Flüssigkeit angemessen eindampft und in geschlossenem Gefässe hinstellt, um die Krystallisation des SCHLIPPE'schen Salzes abzuwarten. Den durch Kermes braun gefärbten Rückstand zieht man noch einmal mit heissem, natronhaltigem Wasser aus und vereinigt das Filtrat mit der übrigen Flüssigkeit. Kommt es darauf an, gut ausgebildete Krystalle zu erhalten, so setzt man der klaren Auflösung des SCHLIPPE'schen Salzes nach entsprechender Concentration soviel Weingeist und ein wenig Natronlauge zu, dass eben eine leichte, beim Umschütteln wieder verschwindende Trübung einzutreten beginnt. Hierauf füllt man eine Flasche mit der Flüssigkeit und lässt das Salz in der Kälte anschiessen. Es krystallisirt in grossen, gelblichen, regulären Tetraëdern oder Combinationen desselben mit dem Rhomben-Dodecaëder. Man nimmt sie rasch aus der Mutterlauge, spritzt sie sogleich mit wenig kalter, verdünnter Natronlauge ab und presst sie zwischen Löschpapier. Versetzt man die Auflösung des SCHLIPPE'schen Salzes mit zu viel Weingeist, so krystallisirt Natriumthiosulfat mit demselben in Nadeln heraus.

Das SCHLIPPE'sche Salz löst sich in 1 Teil siedenden

Wassers, in 3 Teilen bei 17°, aber noch reichlicher löst sich das entsprechende Schwefelsalz des Arsens, $(As S^4 Na^3)^2 15 OH^2$, welches auch schwieriger krystallisirt, daher in der Mutterlauge bleibt. Durch die Darstellung des SCHLIPPE'schen Salzes kann man aus arsenhaltigem Materiale reines Antimonsulfid gewinnen. Ausser dem Natriumsulfarsenat enthält die von SCHLIPPE's Salz abgegossene Lauge auch die bei der Einwirkung von Schwefel auf ätzende Alkalien immer entstehenden Nebenproducte, namentlich Thiosulfat, auch wohl Sulfat. Nach dem Auskrystallisiren des SCHLIPPE'schen Salzes kann die Flüssigkeit beim Eindampfen eine krystallisirte Verbindung des letzteren mit Thiosulfat $Sb S^4 Na^3 + SO^3 SNa^2 + 20 OH^2$ liefern, schliesslich auch Thiosulfat allein.

Dampft man die Auflösung des SCHLIPPE'schen Salzes im Wasserbade ein, so wird braunes Schwefelantimon frei; der nicht allzulange erwärmte Rückstand löst sich jedoch im Wasser wieder beinahe vollständig auf. Oberflächlich, z. B. durch Stehen über Schwefelsäure entwässertes Salz lässt sich sehr wohl aufbewahren. Dasselbe reagirt alkalisch und zieht Kohlensäure aus der Luft an; das Schwefelnatrium beginnt sich zu zersetzen und in gleichem Verhältnisse bedeckt sich das Schwefelsalz mit gelbrotem Antimonsulfide. Andere Säuren zersetzen dasselbe gleichfalls; um daraus das Antimonsulfid oder *Goldschwefel* zu erhalten, giesst man das SCHLIPPE-sche Salz, in 20 bis 30 Teilen Wasser gelöst, zu verdünnter Salzsäure oder Schwefeläure in geringem Überschusse. Nach der Gleichung: $2 (Sb S^4 Na^3 9 OH^2) + 3 SO^4 H^2$

$$= 18 OH^2 + 3 SH^2 + 3 SO^4 Na^2 + Sb^2 S^5$$

sind auf 958 Teile des Schwefelsalzes etwas über 294 Teile Schwefelsäure, z. B. 360 Teile Säure von 1.840 sp. Gew., zu nehmen, welche mit 1500 Teilen Wasser verdünnt werden. Der schön gelbrote, amorphe Niederschlag wird sogleich gesammelt und ausgewaschen, anfangs bei 40 bis 50°, zuletzt bei 100° getrocknet und vor Licht und Feuchtigkeit geschützt.

In der vom SCHLIPPE'schen Salze getrennten Mutterlauge

ist noch viel Antimonsulfid, aber auch Natriumthiosulfat und Schwefelnatrium enthalten. Übersättigt man dieselbe mit Säure, so fällt sehr unreiner Goldschwefel nieder, welcher besonders auch Schwefel und Schwefelarsen enthält.

Zusammensetzung.	2 Sb	240	60
	5 S	160	40
	Sb^2S^5	400	100

Eigenschaften. Der Schwefel ist in diesem Präparate zum Teil schwach gebunden. Schon bei längerer Aufbewahrung im vollen Tageslichte wird es misfarbig, indem eine langsame Oxydation des Schwefels einzutreten beginnt und Trisulfid Sb^2S^3 und Oxysulfid entstehen, welche die Verfärbung bedingen. Seit 1850 in einer Sammlung in geschlossenem Glase ruhig stehender Goldschwefel zeigt sich, ohne besonders dem Lichte ausgesetzt gewesen zu sein, in den äusseren Schichten schwarz.

Bei gleichzeitigem Zutritte von Licht und Feuchtigkeit bildet sich bald Schwefelwasserstoff und sogar Spuren freier Thioschwefelsäure, obwohl diese für sich in nur etwas concentrirtem Zustande nicht dargestellt werden kann. Mangelhaft aufbewahrter Goldschwefel, nach längerer Zeit aber auch in gut verschlossenem Glase liegender, erteilt dem Wasser oder Weingeiste, die man damit schüttelt, saure Reaction und im Filtrate lassen sich Schwefelsäure und höchst geringe Spuren von Thioschwefelsäure nachweisen, oder wenigstens eine der ähnlichen Polythionsäuren, deren anfangs weiss niederfallendes Silbersalz sich alsbald schwärzt.

Erhitzt man den Goldschwefel stundenlang auf 115°, so sublimirt nach und nach Schwefel, und das Präparat verwandelt sich in graues Sulfid, was ebenso gut erfolgt, wenn man den Goldschwefel mit Glycerin von 1.230 sp. Gew. während einiger Stunden auf 150° erhitzt; aus dem klar abgegossenen Glycerin setzt sich der Schwefel nach Verdünnung mit Wasser in weissen, amorphen Flocken ab. Das zurückbleibende Schwefelantimon ist wenigstens im ersten Falle amorph, so dass neben dem roten und braunroten auch ein *grauschwarzes, amorphes Sulfid* Sb^2S^3 zu unterscheiden ist. Die Umwandlung des Goldschwefels

in das letztere erfolgt besonders leicht, wenn man ihn mit Antimonchloridflüssigkeit (§ 141) digerirt.

Schüttelt man das Antimonsulfid mit dem zehnfachen Gewichte Natronlauge von 1.10 sp. Gew., so scheidet sich amorpher Schwefel ab, und das Antimon bleibt der Hauptsache nach als Natriumsulfantimonit in Lösung; aus dem gelb gefärbten Filtrate krystallisirt sehr bald antimonsaures Natrium heraus, nach einigen Stunden in der Kälte auch wohl SCHLIPPE'sches Salz. Trägt man das Antimonsulfid in die siedende Lauge, so löst es sich fast ganz auf:

$$4\,Sb^2S^5 + 18\,NaOH = 9\,OH^2 + \underset{\text{Antimoniat.}}{3\,SbO^3Na} + \underset{\text{Sulfantimoniat.}}{5\,SbS^4Na^3}.$$

Beim Erkalten krystallisirt das letztere leicht sehr schön mit $9\,OH^2$ heraus.

Von warmer Sodalösung wird der Goldschwefel aufgenommen; beim Erkalten scheidet sich nicht sogleich wieder Schwefelantimon ab, sondern zunächst, besonders in der Siedehitze, antimonsaures Natrium. Nach längerem Stehen entsteht erst ein Absatz von Kermes.

Ebenfalls im Gegensatze zum letztern löst sich der fein zerriebene Goldschwefel in 200 Teilen Ammoniak von 0.960 sp. Gew., wobei allerdings misfarbiger Kermes, Schwefel oder Antimonoxyd zurückbleiben kann.

Die klar filtrirte, gelbe Lösung trübt sich in offener Schale bald durch Schwefelabscheidung und lässt während der Abdunstung des Ammoniaks zinnoberrotes Schwefelantimon fallen, welches in Ammoniak wieder löslich ist. Wenn die ammoniakalische Auflösung des Goldschwefels längere Zeit an der Luft steht, so bildet sich darin in reichlicher Menge Thiosulfat. In Ammoniumcarbonat löst sich das Antimonsulfid nicht.

Mischt man 5 Teile Goldschwefel mit 18 Teilen Salmiak, so beginnt schon bei 100° eine Umsetzung und in höherer Temperatur verflüchtigen sich im offenen Rohr Antimonchlorid und Schwefelammonium, die bei der Abkühlung

gelbrotes Schwefelantimon liefern, welchem sich schwarzes amorphes Sulfid beimengt.

Prüfung. In den oben erwähnten Lösungsmitteln löst sich der Goldschwefel besonders in der Wärme, wobei jedoch gewöhnlich ein geringer Rückstand erhalten wird, der aus Schwefel oder antimonsaurem Natrium besteht. Ersterer wird durch siedende Natronlauge, letzteres durch Weinsäure gelöst. Siedende Salzsäure von 1.12 sp. Gew. löst das Antimonsulfid zu Chlorid $SbCl^3$ und lässt Schwefel zurück. Auf *Arsen* wird in gleicher Art geprüft wie bei Kermes.

Zum Vulcanisiren des Kautschuks (§ 304) dienendes Antimonsulfid pflegt oft Gyps zu enthalten, der bei der Behandlung des Präparates mit Sodalösung zurückbleiben oder zum Teil in Carbonat verwandelt würde.

Dem Goldschwefel beigemengter Schwefel löst sich nicht auf, wenn man erstern mit 200 Teilen Ammoniak schwach erwärmt. Schwefelkohlenstoff entzieht auch sonst reinem Antimonsulfid bisweilen geringe Mengen von Schwefel, welche von der Zersetzung des Thiosulfats herrühren können, das sich leicht dem SCHLIPPE'schen Salze beimengt, wenn es nicht sehr rein krystallisirt.

Durch Waschen mit Weingeist ist der Goldschwefel so leicht von Säure zu befreien, dass man ihn sehr wohl säurefrei oder doch von nur schwach saurer Reaction verlangen darf; er soll an Wasser nichts abgeben.

Geschichte. Der vielleicht von BASILIUS VALENTINUS schon gekannte Goldschwefel erhielt diesen Namen 1603 durch QUERCETANUS; GLAUBER nannte ihn Panacea antimonialis oder Sulfur purgans universale. Die sehr zahlreichen Vorschriften zur Bereitung des Antimonsulfids wurden verdrängt, als SCHLIPPE 1821 das nach ihm benannte Schwefelsalz entdeckte und zur Darstellung des damals noch sehr viel gebrauchten Goldschwefels empfahl. Er schmolz, um sein Salz zu gewinnen, 4 Teile Schwefelantimon, 8 Teile entwässertes Natriumsulfat, 2 Teile Kohle zusammen, kochte die Masse mit Wasser und

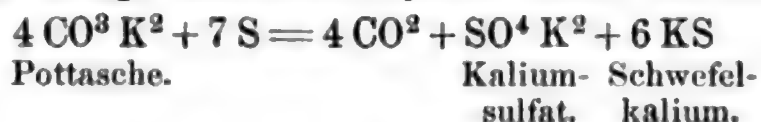
1 Teil Schwefel aus und dampfte zur Krystallisation ab. Schon bei der Schmelzung bildet sich unter Abscheidung von Antimon etwas Sulfid und Ätznatron, daher die Darstellung auf nassem Wege vorteilhaft ist. Sie wurde 1837 von MITSCHERLICH eingeführt.

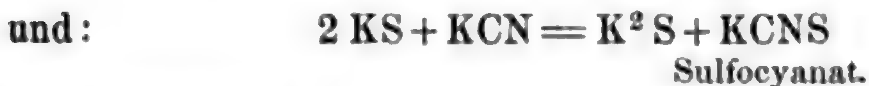
XXI. Eisenverbindungen.

§ 145. Ferrocyankalium. — Kalium ferrocyanatum.

Bildung. Wenn man stickstoffreiche organische Stoffe mit Pottasche glüht, so wird aus der letzteren Kalium reducirt und gleichzeitig findet Vereinigung des Stickstoffes mit Kohlenstoff zu Cyan statt, welche sich ebenfalls nur auf einen geringen Teil des in Arbeit genommenen Stickstoffes beschränkt. Cyan und Kalium treten vorwiegend zu Cyankalium KCN zusammen, welches bei Luftabschluss unter den in Frage stehenden Umständen die Schmelzhitze ohne Zersetzung aushält, so dass es z. B. aus der erkalteten Masse durch siedenden Weingeist von 50 Gewichtsprocenten Alcoholgehalt ausgezogen werden kann.

Die in der Industrie zur Darstellung des Ferrocyankaliums verwendeten tierischen Stoffe enthalten bis gegen 4 pC Schwefel; ausser Cyankalium bildet sich daher in der Schmelze auch eine geringe Menge Kaliumsulfocyanat neben Schwefelkalium:


$$4\,CO^3K^2 + 7\,S = 4\,CO^2 + SO^4K^2 + 6\,KS$$

und:

$$2\,KS + KCN = K^2S + KCNS$$

Schwefelkalium K^2S, gemengt mit andern Sulfiden des Kaliums, wird auch aus dem Kaliumsulfat der rohen Pottasche gebildet:

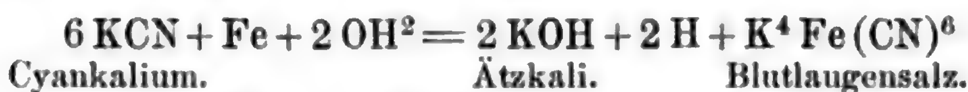
$$SO^4K^2 + 2\,C = 2\,CO^2 + K^2S.$$

Die Schmelzung geschieht in eisernen Gefässen, sogenannten Birnen oder Muffeln, auf welche das Schwefelkalium, auch wohl zum Teil das Schwefelcyankalium, stark einwirkt und Schwefeleisen bildet; letzteres wird durch Zusatz von Eisenfeile oder Hammerschlag zu der Beschickung befördert.

Nach dem Schmelzen wird das Cyankalium in wässeriger Lösung durch das Schwefeleisen rasch in Ferrocyankalium verwandelt:

$$6\,KCN + \underset{\text{Schwefeleisen.}}{FeS} = K^2S + \underset{\text{Ferrocyankalium.}}{K^4Fe(CN)^6}.$$

Aber auch ohne die Vermittelung des Schwefeleisens erfolgt die Bildung des Blutlaugensalzes (Ferrocyankalium) sehr leicht, wenn die Auflösung der Schmelze, die „Blutlauge", mit Eisen oder einem Eisensalze digerirt wird:



$$\underset{\text{Cyankalium.}}{6\,KCN} + Fe + 2\,OH^2 = \underset{\text{Ätzkali.}}{2\,KOH} + 2\,H + \underset{\text{Blutlaugensalz.}}{K^4Fe(CN)^6}$$

oder:

$$6\,KCN + SO^4Fe = K^2SO^4 + K^4Fe(CN)^6.$$

Darstellung. Zur Fabrication des Ferrocyankaliums dienen die verschiedensten tierischen Rohstoffe, z. B. Haare, Hörner, Klauen, Hufe, Abfälle von Wolle und Leder, heutzutage kaum mehr das Blut, welches jetzt zur Darstellung von Tierkohle und Eiweiss lohnendere Verwendung findet. Der Stickstoffgehalt jener Materialien schwankt zwischen 4 bis 16 pC. Man beginnt mit der Verkohlung derselben in gusseisernen Kesseln, durch deren Deckelröhren der grösste Teil des Stickstoffes in Form von Ammoniak und Ammoniumcarbonat weggeht und zu besonderer Verarbeitung aufgefangen wird. Der Rückstand, dessen Gewicht und Beschaffenheit je nach der während der Verkohlung eingehaltenen Temperatur sehr verschieden ausfällt, beträgt gewöhnlich 30 bis 40 pC und enthält noch ungefähr 5 pC Stickstoff.

Das Verhältnis der dieser Kohle zuzusetzenden Pottasche richtet sich nach dem Stickstoffgehalte der ersteren; häufig werden gleiche Teile Pottasche und verkohlter Tierstoffe genommen und etwa $^1/_{20}$ der Gesamtmasse an Eisen zugegeben.

Die Kohle gemengt mit dem Eisen, sofern dergleichen von vornherein zugesetzt wird, trägt man nach und nach in die glühende Pottasche ein: es gelingt dadurch, die sehr lebhafte Einwirkung zu regeln und das Übersteigen der Schmelze zu verhüten. Der Zusatz des Eisens trägt sehr zur Schonung der eisernen Gefässe bei, obwohl dieselben trotzdem stark angegriffen werden.

Nachdem die Masse gründlich gemischt und vollkommen in Fluss geraten ist, wird sie während des Erkaltens ausgeschöpft. An der Luft beginnt sie bald zu zerfliessen, Kohlensäure anzuziehen und Cyanwasserstoff und Ammoniak zu entwickeln: $\underset{\text{Cyankalium.}}{2\,KCN} + OH^2 + CO^2 = CO^3K^2 + \underset{\text{Blausäure.}}{2\,CNH}$.

Man laugt daher die Schmelze sehr rasch mit heissem Wasser aus, aber immerhin findet beim Eindampfen der Blutlauge unvermeidlich Ammoniakentwickelung statt, besonders wenn dem Cyankalium nicht genug Eisen dargeboten wird. Das Ammoniak entsteht auf Kosten des Cyankaliums beim Kochen mit Wasser: $KCN + 2\,OH^2 = \underset{\text{Ameisensaures Kalium.}}{HCO^2K} + NH^3$

sein Auftreten trägt dazu bei, die Ausbeute an Ferrocyankalium weit unter das Mass herabzudrücken, welches der in Arbeit genommenen Menge Pottasche und dem Stickstoffgehalte der Rohstoffe entspräche; ebenso wirkt auch das Schwefelcyankalium, welches nur zum kleinern Teil entschwefelt und in Ferrocyankalium übergeführt wird.

Zusammensetzung.

Fe	56	15.2	Krystallisirt:		
4 K	156	42.4	$K^4Fe(CN)^6$	368	87.2
6 CN	156	42.4	$3\,OH^2$	54	12.8
$K^4Fe(CN)^6$	368	100.0	$K^4Fe(CN)^6 + 3\,OH^2$	422	100.0

Eigenschaften. Je reiner die Lauge ist, um so dunkler gelbe Krystalle werden erhalten; kleinere oder weniger reine pflegen heller gefärbt zu sein. Das Salz ist geneigt, in grossen

Octaëdern des quadratischen Systems mit stark entwickelter basischer Endfläche aufzutreten. Sie sind von weicher, blätteriger Beschaffenheit, 1.88 sp. Gew., und lösen sich in 4 Teilen Wasser von 15°, in 2 Teilen bei Siedehitze, nicht in Weingeist auf. Die salzig schmeckende Auflösung ist nicht giftig.

Von 60° ab verliert das Salz an Gewicht; aus kleinern Mengen entweicht das Krystallwasser bei 100° vollständig, sofern man das Pulver umrührt.

Bei abgehaltener Luft schmilzt das entwässerte Blutlaugensalz unter der Glühhitze und zersetzt sich:

$$K^4 Fe(CN)^6 = Fe C^2 + 2 N + 4 KCN.$$

Kohleneisen. Cyankalium.

Bei Luftzutritt entsteht cyansaures Kalium, welches sich noch leichter bildet, wenn z. B. Bleioxyd mit gepulvertem entwässertem Ferrocyankalium geschmolzen wird:

$$K^4 Fe(CN)^6 + 4 Pb O = Fe C^2 + 2 N + 4 Pb + 4 CNOK.$$

Durch Chlor oder Brom wird dem in Wasser gelösten Ferrocyankalium in der Kälte K entzogen; es geht dadurch in Ferridcyankalium, *rotes Blutlaugensalz*, über:

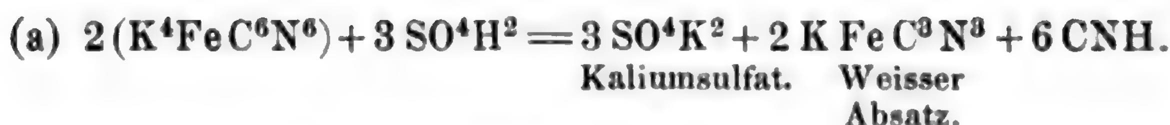
$$K^4 \overset{II}{Fe}(CN)^6 + Br = K^3 \overset{III}{Fe}(CN)^6 + KBr.$$

Ferridcyankalium.

Ein Überschuss von Brom oder Chlor gibt zunächst ein grünes, niederfallendes Pulver (Berlinergrün) $Fe Fe^2 (CN)^8$, welches leicht in Berlinerblau übergeht und auch schon aus Blutlaugensalz bei längerer Einwirkung von Säuren entsteht.

Im gelben Blutlaugensalze ist das Eisen zweiwertig $\overset{II}{Fe}$, wie in den Ferrosalzen enthalten, nämlich mit 2 CN verbunden; im roten Blutlaugensalze dreiwertig $\overset{III}{Fe}$, wie in den Ferrisalzen. Hier kommen 3 CN auf 1 At. Eisen.

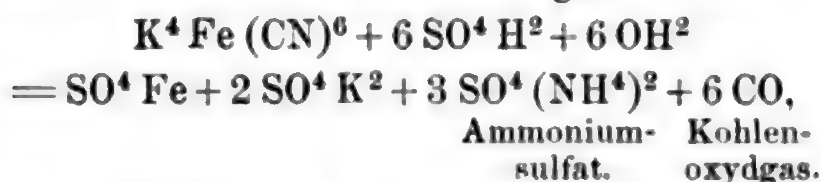
Durch verdünnte Schwefelsäure wird aus dem Ferrocyankalium die Hälfte des Cyangehaltes in Form von Blausäure freigemacht:



$$(a)\quad 2(K^4FeC^6N^6) + 3\,SO^4H^2 = 3\,SO^4K^2 + 2\,K\,Fe\,C^3N^3 + 6\,CNH.$$

Kaliumsulfat. Weisser Absatz.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt ganz anders:



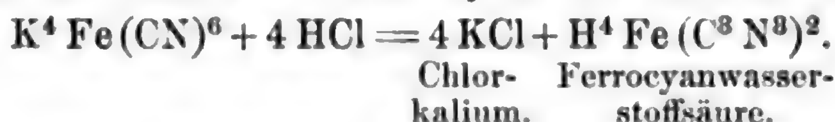
$$K^4\,Fe\,(CN)^6 + 6\,SO^4\,H^2 + 6\,OH^2$$
$$= SO^4\,Fe + 2\,SO^4\,K^2 + 3\,SO^4\,(NH^4)^2 + 6\,CO,$$

Ammonium-sulfat. Kohlen-oxydgas.

indem der Cyanwasserstoff zerfällt:

$$2\,CNH + SO^4\,H^2 + 2\,OH^2 = 2\,CO + SO^4\,(NH^4)^2.$$

Fügt man bei völligem Abschlusse von Sauerstoff einer kalten Lösung von Ferrocyankalium in 5 Teilen Wasser reine concentrirte Salzsäure zu und schüttelt mit Äther, so scheiden sich Krystallblättchen von Ferrocyanwasserstoffsäure aus:

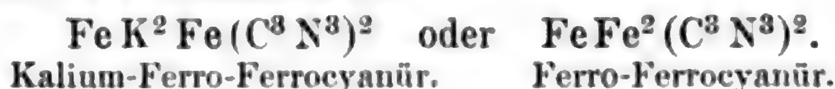


$$K^4\,Fe\,(CN)^6 + 4\,HCl = 4\,KCl + H^4\,Fe\,(C^3\,N^3)^2.$$

Chlor-kalium. Ferrocyanwasser-stoffsäure.

Man löst die Masse in Weingeist und mischt langsam Äther bei, wodurch weisse geruchlose, stark sauer schmeckende Krystalle der Säure erhalten werden, welche nach dem Trocknen in geschlossenem Gefässe beständig sind. An der Luft, besonders rasch in erwärmter Lösung, zersetzt sich die Säure unter Entwickelung von Cyanwasserstoff. Ihre Salze, in denen 4 H durch Metalle ersetzt sind, zeichnen sich meist durch Haltbarkeit aus, wie das Ferrocyankalium zeigt.

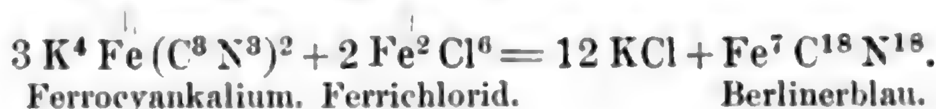
In Ferrosalzlösungen erzeugt Ferrocyankaliumlösung bei Luftabschluss weisse Niederschläge, worin statt H^4 entweder $K^2\overset{||}{Fe}$ oder $\overset{||}{Fe}{}^2$ enthalten ist:



$$Fe\,K^2\,Fe\,(C^3\,N^3)^2 \quad \text{oder} \quad Fe\,Fe^2\,(C^3\,N^3)^2.$$

Kalium-Ferro-Ferrocyanür. Ferro-Ferrocyanür.

Die erstere Verbindung ist dieselbe, welche durch verdünnte Schwefelsäure nach Gleichung (a) entsteht; beide oxydiren sich bei Sauerstoffzutritt sogleich zu blauen Ferrid-Ferrocyaniden. Eine solche Verbindung ist das *Berlinerblau* $Fe^7\,C^{18}\,N^{18} = \overset{|}{Fe}{}^4\,(Fe\,C^6\,N^6)^3$, das durch Ferrocyankalium in Ferrisalzen niedergeschlagen wird:



$$3\,K^4\,\overset{||}{Fe}\,(C^3\,N^3)^2 + 2\,\overset{|}{Fe}{}^2\,Cl^6 = 12\,KCl + Fe^7\,C^{18}\,N^{18}.$$

Ferrocyankalium. Ferrichlorid. Berlinerblau.

$Fe^7 C^{18} N^{18}$ ist zu betrachten als $\overset{||}{Fe}{}^3\, 2\overset{||}{Fe}{}^2 (C^3 N^3)^6$, d. h. 3 Mol. Ferrocyanwasserstoffsäure, worin 12 H durch 4 Atome dreiwertigen Eisens ersetzt sind.

Das Eisen ist in der Ferrocyanwasserstoffsäure, in anderer Weise enthalten, als etwa im Eisenvitriol oder Eisenchlorür (Ferrochlorid); es lässt sich weder in der Eisenblausäure (Ferrocyanwasserstoffsäure) noch in den löslichen Salzen derselben auf nassem Wege durch die gewöhnlichen Reagentien auf Eisenoxydul nachweisen.

Prüfung. Das Blutlaugensalz enthält gewöhnlich Kaliumsulfat, auch wohl Bicarbonat oder Carbonat; seine Lösung in 20 Teilen Wasser wird alsdann durch Baryumsalze gefällt werden, alkalisch reagiren und auf Zusatz von Säuren brausen. Sind diese Verunreinigungen so unbedeutend, dass durch Baryt nur eben eine Trübung entsteht, so wird sich das Salz durch Umkrystallisiren leicht reinigen lassen. — Der wirkliche Gehalt an Ferrocyankalium wird vermittelst Kaliumpermanganatlösung titrirt, indem man durch Salzsäure aus einer gewogenen Menge Blutlaugensalz die Ferrocyanwasserstoffsäure in Freiheit setzt und sie durch das Permanganat zu Ferridcyanwasserstoffsäure oxydirt:

$$2 H^4 Fe (C^3 N^3)^2 + O = OH^2 + H^6 Fe^2 (C^3 N^3)^4.$$

Die Ausführung geschieht wie die Bestimmung des Ferrosulfates im Eisenvitriol.

Geschichte. Diesbach erhielt 1710 zufällig Berlinerblau, indem er alkalische Abfälle, die ihm von Dippel überlassen worden waren, mit Eisenvitriol zusammenbrachte. Dippel ermittelte die Bedingungen, unter denen das Alkali die Eigenschaft erhalten hatte, den blauen Niederschlag zu erzeugen, dessen Darstellung er geheim hielt. Sage 1772 und Bergman 1775 gaben an, dass das blau färbende Princip (Blutlaugensalz) in fester Form isolirt werden könne; Scheele schlug es 1784 aus wässeriger Lösung mit Weingeist nieder. Gay-Lussac stellte 1815 das Cyan dar.

§ 146. Ferriacetat. — Ferrum aceticum.

Bildung. Wird Eisenhydroxyd in den erforderlichen Verhältnissen vermittelst Essigsäure in Lösung gebracht, so kann man durch Eindampfen bei einer 70° nicht überschreitenden Temperatur, unter fleissigem Umrühren, einen klaren Syrup erhalten, welcher auf Glastafeln ausgebreitet und in gelinder Wärme ausgetrocknet, dunkelrote Schuppen liefert, die sich wieder ohne Rückstand in warmem Wasser oder in Weingeist auflösen lassen.

Trockenes Ferriacetat hat weniger Eingang gefunden, als Auflösungen desselben. Man verdünnt z. B. 10 Teile Ferrichloridlösung (1.281 sp. Gew. bei 15° = 29 pC Fe^2Cl^6) mit 50 Teilen Wasser und fügt Ammoniak (0.96 sp. Gew.) bei, welches mit seinem zwanzigfachen Gewichte Wasser verdünnt worden war. Die über dem niederfallenden Ferrihydroxyd stehende Flüssigkeit muss schwach alkalisch reagiren, wozu 10 Teile Ammoniak erforderlich sein werden. Den Niederschlag wäscht man aus, presst ihn und lässt ihn noch feucht in einer Flasche mit 8 Teilen verdünnter Essigsäure (1.041 sp. Gew.) unter häufigem Schütteln in der Kälte stehen, bis Lösung erfolgt ist. Verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser, bis zum sp. Gew. von 1.088 bis 1.090 bei 15°, so wird dieselbe 4.8 bis 5 pC Eisen enthalten.

Eigenschaften der Auflösung.

Diese sehr auffallend dunkelrote, herbe schmeckende Flüssigkeit ist mit Alcohol klar mischbar und unterscheidet sich von der noch schöner roten Auflösung des Ferrisulfocyanates (Rhodaneisens) dadurch, dass sie auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gelb wird und beim Schütteln mit Äther diesen nicht rot färbt.

Mit 300 Teilen Wasser verdünnt, sieht die Acetatlösung hellbraun aus und nimmt beim Aufkochen deutlicher rötliche Farbe an, welche nach dem Erkalten wieder verschwindet.

Mit mehr als 2000 Teilen Wasser verdünnte Ferriacetatlösung zeigt höchstens noch in Schichten von mehreren Centimetern Dicke gelbliche Färbung.

Der herbe Geschmack des Eisenacetates tritt sehr zurück, wenn die Auflösung mit Weingeist und Essigäther versetzt wird, wie die Pharmacopöen unter *Tinctura ferri acetici aetherea* vorschreiben.

Die wässerige Auflösung des Ferriacetates zeigt bald grössere, bald geringere Neigung zur Ausscheidung von Ferrihydroxyd. Bei langer Aufbewahrung derselben, namentlich z. B. in zehnfach verdünntem Zustande, tritt dieses ohne weiteres ein, jedenfalls bei stundenlangem Verweilen im Wasserbade; das Hydroxyd (oder basische Acetat) sieht nicht so gallertartig aus, wie vermittelst Alkali gefälltes Hydrat und verstopft sehr leicht die Filtra. Fügt man einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu einem Cubikcentimeter der Acetatlösung, so entsteht ebenfalls nach kurzem ein Absatz (siehe bei Eisenhydroxyd, § 32, S. 109). Auch die concentrirten Auflösungen mancher leicht löslichen Salze, z. B. des Natriumchlorides, verträgt die Ferriacetatlösung nicht ohne Bildung eines Niederschlages, welcher allerdings nicht immer sogleich erscheint.

Bei der Aufbewahrung der Ferriacetatlösung ist Berührung mit organischen Stoffen zu vermeiden, weil diese auf Ferrisalze reducirend wirken.

Im Gegensatze zu andern Ferrisalzen, z. B. zum Chlorid und Sulfat, gibt die (mit 300 Teilen Wasser) verdünnte Acetatlösung mit Ammoniumsulfocyanat (Rhodanammonium) keine rote Färbung, noch auch die bei Natriumthiosulfat (§ 71, S. 261) erwähnte Reaction. Aus Jodkalium vermag die Acetatlösung nicht Jod abzuscheiden. Dieses letztere, sowie die Färbungen in den beiden ersteren Fällen, tritt jedoch sofort ein, wenn man einen Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure zugibt. Zu Alkalien und ihren Carbonaten, sowie zu Blutlaugensalz und zu Gerbsäure verhält sich das Acetat wie andere Ferrisalze.

Phosphorsäure fällt aus der Acetatlösung das Eisen als weisses amorphes Phosphat, welches sich wieder auflöst, wenn man noch mehr Phosphorsäure zugibt. Durch Natriumphosphat wird alles Eisen als Hydroxyd niedergeschlagen.

Prüfung. Das feste Präparat muss in Weingeist und Wasser bei gelinder Erwärmung vollständig oder doch bis auf einen höchst geringen Rückstand löslich sein und darf hierbei nicht allzu stark nach Essigsäure riechen; streut man es auf Sodalösung (1 in 2 Wasser), so soll kein eigentliches Aufbrausen stattfinden.

Auf einen Gehalt an Ferrosalz prüft man die mit 5 Teilen Wasser verdünnte und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte Lösung durch Kaliumferricyanid (rotes Blutlaugensalz), welches einen blauen Niederschlag hervorruft, wenn Ferrosalz vorhanden ist.

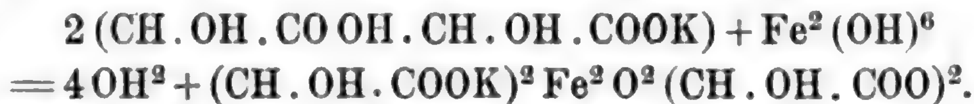
Den richtigen Gehalt des flüssigen Präparates ermittelt man durch Bestimmung des sp. Gew. und des Eisenoxydes. Man versetzt 5 g der Flüssigkeit in einer Platinschale mit einigen Tropfen Salpetersäure, trocknet ein und glüht; der Rückstand soll 0.57 g wägen. Andere Methoden zur Bestimmung des Eisens gibt überdies die volumetrische Analyse an die Hand. Vermischt man z. B. das mit Salzsäure angesäuerte Acetat mit Jodkalium, so wird aus letzterem (nach § 97, S. 347) Jod frei gemacht, welches durch Natriumthiosulfat gemessen werden kann.

Eine zweite Probe der Lösung verdünnt man mit gleichviel Wasser und erwärmt sie im geschlossenen Glase im Wasserbade, bis alles Eisen abgeschieden ist. Das Filtrat prüft man auf Salzsäure und Schwefelsäure; es darf ferner beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Auch kann man das Eisen durch Schwefelwasserstoff beseitigen; die Fällung erfolgt in der Wärme vollständig, wenn keine anorganische Säure zugegen und die Verdünnung der Acetatlösung nicht das 600-fache übersteigt. Im letztern Falle ist einige Zeit zur Bildung des Schwefeleisens erforderlich.

Geschichte. Schon GEBER hatte Eisenacetat in Händen; die Vorschrift zu der Auflösung rührt von KLAPROTH (1801) her.

§ 147. Kaliumeisentartrat. — Tartarus ferratus.

Darstellung. Eisenhydroxyd in feuchtem Zustande mit Weinstein digerirt, löst sich zu einem unkrystallisirbaren Salze, worin (Fe^2O^2) als zweiwertige Gruppe anzunehmen ist:



$$2\,(CH.OH.COOH.CH.OH.COOK) + Fe^2(OH)^6$$
$$= 4\,OH^2 + \underbrace{(CH.OH.COOK)^2Fe^2O^2(CH.OH.COO)^2}_{\text{Weinsaures Eisenkalium}}.$$

Die gleiche Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung von Wasser und fein zerteiltem Eisen auf Weinstein unter Entwickelung übelriechenden Wasserstoffes. Diese Methode ist die herkömmliche; man rührt 5 Weinstein und 1 Eisen mit Wasser zu einem dünnen Brei an. Es bildet sich allmählich in der Kälte, rascher in der Wärme, Ferrotartrat $C^4H^4O^6Fe + 2\,OH^2$, ein Salz, das selbst bei 100° über 400 Teile Wasser zur Lösung bedarf und als weisses Krystallpulver zu erhalten ist, wenn man Weinsäurelösung bei Luftabschluss mit Eisenpulver digerirt. Bei der Darstellung des Präparates verbindet sich jenes Salz ohne Zweifel zum Teil mit Kaliumtartrat zu einem wenig löslichen Doppelsalze, welches gleichfalls krystallisirt, aber nach und nach entsteht das leicht lösliche Ferrisalz, dessen braungrüne Farbe sehr bald vorzuwalten beginnt. Wird dieses erwärmt, so erfolgt wieder Reduction von Ferrisalz zu Ferrosalz auf Kosten der Weinsäure. Die Digestion muss daher in sehr mässiger Wärme, unter öfterem Umrühren und bei Luftzutritt geschehen, bis die Wasserstoffentwickelung aufgehört hat und das Gemisch schmutzig dunkelgrün und zum grössten Teile in Wasser löslich geworden ist. Wenn es vorzugsweise zum äusseren Gebrauche bestimmt ist, so wird die Masse ohne weiteres am besten portionsweise, in dünner Schicht zur Verdunstung gebracht. Der grünlich schwarze Rückstand lässt sich leicht

in Kugeln formen und vollends zur harten Masse austrocknen oder pulvern. Ein auch zum innerlichen Gebrauche geeigneteres, lösliches Tartrat erhält man durch Digestion der eben erwähnten schwärzlich grünen Masse mit ungefähr 10 Teilen Wasser. Die filtrirte Auflösung gibt in der bei Eisenacetat, Seite 570, erwähnten Art dunkelgrüne Schuppen. Der ungelöste Rückstand kann aus metallischem Eisen, dem schwarzen Oxyd Fe^2O^3FeO, basischem Ferritartrat, Ferrotartrat, Calciumtartrat bestehen.

Eigenschaften der Auflösung. Diese enthält hauptsächlich Tartrate des Eisens und Kaliums, die ersteren sowohl in Form von Ferrisalzen als auch von Ferroverbindungen. Die Lösung schmeckt nicht unangenehm süsslich und rötet Lackmuspapier nicht. Durch Alcohol wird der grösste Teil der Tartrate ausgefällt; auch in der anhaltend gekochten Flüssigkeit zeigt sich nach dem Erkalten ein gallertartiger Absatz, der in der Wärme wieder verschwindet. Schwefelwasserstoff gibt Schwefeleisen, welches sich langsam zu Boden senkt, aber das Filtrat enthält immer noch viel Eisen, doch ist die Fällung in der Wärme reichlicher. Durch Phosphorsäure wird der grösste Teil des Eisens als Phosphat ausgeschieden, aber durch wenig mehr Phosphorsäure wieder in Lösung gebracht. Natriumphosphat (§ 73) mischt sich klar mit der Eisenweinsteinlösung und trübt sich auch beim Kochen nicht, wohl aber nach kurzer Zeit, wenn die Auflösungen kalt zusammengegossen werden. Ammoniak, Ätzlauge, Sodalösung mischen sich klar mit dem Tartrat; in den beiden letzteren Fällen geht die grünlich braune Farbe der Flüssigkeit in braunrot über und beim Kochen fällt Eisenhydroxyd oder zum Teil ein dem schwarzen Oxyduloxyd entsprechendes, schwarzbraunes Hydrat nieder. Verdünnt man die Auflösung des Kaliumeisentartrates angemessen, so sieht man darin auf Zusatz von gelbem oder rotem Blutlaugensalz keinen Niederschlag entstehen, der geringste Zusatz von Salzsäure jedoch genügt zur Bildung von Berlinerblau. Das Präparat enthält demnach sowohl das dem Oxydul als das dem Oxyd entsprechende Eisentartrat. Kalium-

sulfocyanat (Rhodankalium) gibt die rote Färbung ebenfalls erst nach Zusatz von Salzsäure; löst man Jodkalium im Tartrat, so wird auch erst nach dem Ansäuern Jod ausgeschieden.

Prüfung. Die zum innerlichen Gebrauche bestimmten, durch Eindunsten der filtrirten Auflösung gewonnenen Schuppen müssen mit dem fünffachen Gewichte Wasser wieder eine klare Lösung geben. Entfernt man daraus durch Kochen mit Natron das Eisen und versetzt das Filtrat mit Essigsäure, so muss sehr bald Weinstein auskrystallisiren, aber auf Zusatz von Schwefelwasserstoff darf keine Veränderung eintreten. Durch die Natronlauge soll kein Ammoniak entwickelt und die mit ein wenig Salzsäure versetzte Auflösung des Präparates darf durch Schwefelwasserstoff nur weiss getrübt werden.

Der durch Eintrocknen der ganzen Mischung erhaltene Eisenweinstein muss, mit 20 Teilen warmen Wassers ausgezogen, nicht erheblich mehr als 15 pC Rückstand lassen. Durch Abschlämmen desselben ist zu erkennen, ob noch metallisches Eisen beigemischt ist; in den meisten Fällen geht ein Überschuss desselben während der Arbeit in schwarzes $Fe^3 O^4$ über, welches die dunkle Farbe des rohen Präparates mit bedingt. Verdünnte Salzsäure muss den gesamten Rückstand aufnehmen; diese Auflösung ist auch auf Kalk zu prüfen.

Geschichte. Hierher gehörige Präparate stellte zuerst Angelus Sala, ungefähr um 1620, aus Weinstein, Eisenvitriol und Eisenfeile dar; durch spätere Vorschriften wurden unter den Namen Tartarus chalybeatus, Tartarus martiatus, Globuli martiales u. s. f. verschiedene Formen dieses Doppeltartrates eingeführt, besonders im vorigen Jahrhundert die sogenannten Stahlkugeln, Boules de Nancy. Die Thatsache, dass Eisensalze bei Gegenwart von Weinsäure durch Alkalien, auch durch ihre Carbonate und Succinate, nicht gefällt werden, bildete 1823 für H. Rose den Ausgangspunct für die Beobachtung des gleichen Verhaltens anderer Metallsalze (vergl. Seite 111).

§ 148. Ferricitrat. — Ferrum citricum oxydatum.

Darstellung. Frisch gefälltes, noch feuchtes Ferrihydroxyd wird von Citronsäure leicht aufgelöst und kann bei vorsichtigem Eindampfen in gelinder Wärme ein krystallinisches Salz von der unten angegebenen Zusammensetzung liefern. Doch wird dieses nur in geringer Menge erhalten; der Hauptsache nach entstehen amorphe Verbindungen, welche in dünnster Schicht in sehr gelinder Wärme zu Lamellen ausgetrocknet, in warmem Wasser wieder vollständig löslich sind.

2 Mol. Citronsäure (= 420) verlangen 1 Mol. Eisenhydroxyd, worin $Fe^2O^3 = 160$; wenn 1120 g Ferrichloridlösung von $1._{282}$ sp. Gew. mit Ammoniak gefällt werden und der Niederschlag ausgewaschen wird, so erhält man 160 Teile Eisenoxyd in Form des Hydrates, welches sich mit 420 Teilen Citronsäure leicht verbindet. Bei längerem Verweilen in flüssigem Zustande, besonders in der Wärme, würde eine Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul auf Kosten der Citronsäure einzutreten beginnen; man fügt daher das nicht ganz lufttrockene Hydroxyd der in gleichviel warmem Wasser gelösten Säure nach und nach bei und trocknet die Flüssigkeit, in dünner Schicht ausgebreitet, bei 50° bis 60° aus. Fällt man die syrupdicke Auflösung mit Alcohol, so erhält man wasserfreies Citrat.

100 Teile Citronsäure geben 142 Teile des wasserhaltigen Präparates.

Zusammensetzung. 12 C	144			
10 H	10		oder	
14 O	224		Säure	$55._2$
2 Fe	112		Fe^2O^3	$26._7$
6 OH^2	108		Wasser	$18._1$
$(C^6H^5O^7)^2Fe^2 + 6\,OH^2$	598			$100._0$

Eigenschaften. Das Ferricitrat bildet braunrote, amorphe Schuppen, welche sich in warmem Wasser mit gelber Farbe zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit lösen, die jedoch den herben Geschmack anderer Eisensalze nicht darbietet. Häufig

gibt das käufliche Präparat nur eine trübe Auflösung und hinterlässt einen ansehnlichen Rückstand; meistens erhält man aber auf Zusatz von wenig Citronsäure eine klare Lösung, noch leichter, wenn man auch nur eine höchst geringe Menge Ammoniak zusetzt, weil die Doppelsalze, welche beim Zusammentreffen der Citronsäure mit Ammoniak und Basen von der Formel des Eisenoxydes entstehen, in Wasser leicht löslich sind. Aus der Auflösung des Ferricitrates wird durch Schwefelwasserstoff das Eisen nicht gefällt, durch Phosphorsäure hingegen Phosphat niedergeschlagen, welches sich in mehr Säure wieder auflöst. (Vergl. § 159.)

Prüfung. Schüttelt man das Ferricitrat mit concentrirter Schwefelsäure, so muss diese auch nach einigen Stunden ungefärbt und die Mischung geruchlos bleiben. Streut man das Citrat auf kalte Sodalösung, so darf kein Aufbrausen erfolgen, wohl aber nach einigen Stunden klare Lösung. Wenn man das Citrat mit Ätzkali kocht, so wird, ohne Ammoniakentwickelung, Ferrihydroxyd abgeschieden und das mit Essigsäure übersättigte Filtrat würde nach kurzem Stehen Krystalle von Weinstein liefern, wenn das Präparat Weinsäure enthalten hatte. An Weingeist darf dasselbe nichts abgeben; um die Citronsäure nachzuweisen, löst man das Salz unter Beihülfe von wenig Ammoniak in Wasser, schlägt das Eisen mit Schwefelammonium nieder, dampft das Filtrat ein, nimmt es mit Wasser wieder auf und verwendet es zu den entsprechenden Reactionen (§ 207). Chlorcalcium erzeugt darin z. B. einen in Salmiak löslichen Niederschlag. Endlich ist auch das Eisenoxyd in der bei Eisenacetat § 146 angegebenen Art zu bestimmen.

Geschichte. Dieses Präparat wurde 1841 zuerst von BÉRAL empfohlen.

§ 149. Ammoniakalisches Eisencitrat. — Ferrum citricum ammoniatum.

Ammoniak wird von Eisencitrat unter Erhitzung aufgenommen, aber das hierbei entstehende, leicht lösliche Product ist

nicht in gut characterisirter Form darstellbar. Wenn man die Auflösung bei 60° bis 80° zur Syrupsconsistenz eindampft, nach dem Erkalten Ammoniak zusetzt und die Flüssigkeit in dünner Schicht ausgebreitet in gelinder Wärme eintrocknen lässt, so erhält man rote Schuppen, die sich schon in kaltem Wasser leicht auflösen. Da aus einer Lösung von Ferricitrat durch Ammoniak kein Hydroxyd gefällt wird, und die geringste Menge Ammoniak hinreicht, um das Ferricitrat in Lösung zu bringen, so lässt sich das Präparat in verschiedener Art erhalten. Entweder begnügt man sich, dem im vorigen Abschnitte beschriebenen Citrat Ammoniak zuzusetzen, oder man wendet einen Überschuss von Citronsäure an, so dass reichlich Ammoniumcitrat entsteht. Bei vollkommener Sättigung bildet sich während des Abdampfens das zerfliessliche Salz $C^6H^8O^7(NH^3)^2$; wenn man die Citronsäure noch vorwalten lässt, das beständigere, saure Salz $C^6H^8O^7(NH^3)$. Es ist also von diesem Standpuncte aus zu empfehlen, die Ferricitratlösung in zwei gleiche Teile zu trennen und diese wieder zu vermischen, nachdem die eine Hälfte mit Ammoniak neutralisirt ist.

Wenn man nicht eigentlich auf die Bildung von Ammoniumcitrat ausgeht, so bringt man z. B. das aus 10 Teilen Ferrichloridlösung (§ 153) niedergeschlagene und ausgewaschene, noch feuchte Eisenhydroxyd vermittelst 4 Teilen Citronsäure in Lösung und verfährt damit wie oben angegeben, indem man in möglichst niedriger Temperatur eindampft.

Das in der einen oder anderen Weise bereitete Citrat gibt eine nicht unangenehm, durchaus milde schmeckende Lösung, welche sich im wesentlichen so verhält, wie diejenige des reinen Eisencitrates und auch in ähnlicher Weise geprüft wird. Um einem Ammoniakverluste vorzubeugen und das Salz trocken zu erhalten, muss es sorgfältig aufbewahrt werden.

Geschichte. MARTIUS empfahl 1843 dieses Präparat.

§ 150. Ferrolactat. — Ferrum lacticum.

Darstellung. Man kocht 3 kg Rohrzucker mit 15 g Weinsäure und 10 Liter Wasser auf und fügt nach zwei Tagen 100 g faulenden Käses bei, den man mit 3 Litern Wasser zerreibt. Alsdann werden 1500 g geschlemmter Kreide mit 4 Litern saurer Molken dazu gespült. Wenn das Gemenge bei 30° bis 35° häufig umgerührt wird, so erstarrt es nach einer Woche zu einem Brei von milchsaurem Calcium, den man mit möglichst wenig kaltem Wasser verdünnt, um die Hauptmenge der Mutterlauge coliren oder abpressen zu können. Hierauf wird das Calciumlactat mit 15 g Ätzkalk und 10 Liter Wasser eine Stunde lang gekocht, durch Absetzen geklärt und zur Krystallisation eingedampft. Die nach einigen Tagen angeschossene krystallinische Masse befreit man durch Coliren, Pressen und Abwaschen mit ein wenig kaltem Wasser von der Mutterlauge und krystallisirt endlich das Calciumlactat aus dem doppelten Gewichte siedenden Wassers um. Es besitzt nach dem Trocknen an der Luft die Zusammensetzung $(C^3H^5O^3)^2Ca + 5OH^2$; 1 Mol. desselben setzt sich mit 1 Mol. Eisenvitriol in Gyps und Ferrolactat um. 308 Teile des Calciumsalzes, im vierfachen Gewichte siedenden Wassers gelöst, werden mit 278 Teilen oxydfreien Eisenvitriols im dreifachen Gewichte kalten Wassers gemischt und einige Blasen Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit geleitet, um die Bildung von Eisenoxyd zu hindern und ein wenig Milchsäure in Freiheit zu setzen, welche die Krystallisation begünstigt. Schwefeleisen und die Gypskrystalle werden rasch durch Filtration beseitigt und die Flüssigkeit in die Kälte gesetzt. Die nicht sehr harten, nach einigen Tagen angeschossenen Krystallkrusten werden mit Weingeist angerieben, gepresst, an der Luft unter 50° getrocknet und in verschlossenem Gefässe aufgehoben. Je rascher diese Arbeiten ausgeführt werden, desto heller und oxydfreier fällt das Salz aus. Die Abscheidung des noch übrigen Lactates lässt sich befördern, indem man den Mutter-

laugen Weingeist zusetzt; doch erhält man auf diese Art stark gypshaltige und nicht eben ansehnlichere Krystalle.

Zusammensetzung.			
	6 C	72	
	10 H	10	81.2
	6 O	96	
	Fe	56	
	$3\,OH^2$	54	18.8
$(C^3H^5O^3)^2Fe + 3\,OH^2$		288	100.0

Eigenschaften. Das Ferrolactat bildet grünlich weisse Krystallnadeln oder krystallinische Krusten, erstere besonders in weingeisthaltiger Lösung. Fein gepulvert wird es von 40 Teilen Wasser bei 15° nur sehr langsam, rascher von 12 Teilen bei 100°, kaum von Weingeist aufgenommen. Die Auflösung rötet Lackmus, ist aber ohne Wirkung auf Tropaeolin (§ 47, S. 172) und Thiosulfat (§ 71, S. 261); dieselbe schmeckt nicht eben unangenehm süsslich salzig. Zuerst farblos, nimmt sie fast augenblicklich gelbe Farbe an, welche durch Mineralsäuren wieder aufgehoben wird. Setzt man die gelbliche Lösung in geschlossenem Glase dem Sonnenlichte aus, so wird sie rasch entfärbt, an der Luft aber sofort wieder gelb. Die Entfärbung beruht wohl auf der Reduction von Ferrisalz, doch enthält die farblose Lösung immerhin noch dergleichen; sie wird durch Ferrocyankalium blau, und durch Kaliumsulfocyanat, aber erst nach Zusatz von Salzsäure, rot. Beim Kochen wird die Auflösung des Eisenlactates braun, Ammoniak schlägt aus der ursprünglichen Lösung grünliches Hydroxyd nieder; Alcohol bewirkt nicht sofort Trübung. An der Luft stehend bräunt sich die Auflösung und geht nach und nach ganz in Ferrisalz über, ohne einen Absatz zu bilden; erst nach sehr anhaltendem Kochen fällt Eisenhydroxyd heraus. Dampft man die Lösung selbst in gelindester Wärme ein, so erhält man einen zerfliesslichen, in Wasser sehr viel leichter löslichen, gelbgrünen Rückstand, worin sich beide Oxydationsstufen des Eisens und veränderte Milchsäure vorfinden.

Die kalt gesättigte, wässerige Lösung des Eisenlactates gibt mit Schwefelwasserstoff einen reichlichen Niederschlag; das

farblose, noch völlig mit dem Gase gesättigte Filtrat lässt aufs neue Schwefeleisen fallen, sobald man es erwärmt und wieder Schwefelwasserstoff einleitet. Aber selbst die jetzt abfiltrirte Flüssigkeit ist noch eisenhaltig; dampft man sie auf ein Viertel ein, so wird sie durch Schwefelwasserstoff wieder schwarz.

Das Ferrolactat färbt sich von 60° an grau, dann braun, endlich schwarz und liefert, im Wasserbade getrocknet, einen auch in Weingeist leicht löslichen, grösstenteils Ferrisalz enthaltenden Rückstand. Im Wasserstoffstrome gibt es bei 100° ohne weitere Veränderung das Krystallwasser ab.

Prüfung. Der dem Präparate selbst in reinster Form eigene, an gewisse Käsesorten erinnernde Geruch darf nicht sehr stark ausgeprägt sein, wie es bei weniger guter Beschaffenheit wohl der Fall ist. Die in der Kälte gesättigte Lösung des Ferrolactates soll grünlich gelb, nicht braun aussehen und durch Bleiessig kaum getrübt, durch gelbes Blutlaugensalz nur wenig gefärbt werden; nach dem Ansäuern mit Salzsäure darf dieselbe durch Schwefelwasserstoff höchstens eine äusserst schwache Opalescenz zeigen. Das durch Verbrennung erhaltene Eisenoxyd soll 27.8 pC betragen und an siedendes Wasser nichts abgeben.

Streut man Stückchen des Salzes auf kalte, concentrirte Schwefelsäure und schüttelt sie damit, so darf keine Braunfärbung und keine Gasentwickelung, auch nach einem Tage keine Schwärzung eintreten. Zucker, Gummi und andere Kohlehydrate werden auch in der Kälte in einigen Stunden verkohlt. Um jedoch rascher, wenn auch nicht schärfer, auf Rohrzucker, Milchzucker, Gummi, Stärke und Dextrin zu prüfen, muss die gesättigte Auflösung des Eisenlactates einige Minuten mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure gekocht und dann mit Ätznatron neutralisirt werden. Das Filtrat, mit alkalischem Kupfertartrat (§ 239) versetzt, darf kein Kupferoxydul fallen lassen.

Die Auflösung des Lactates ist auch auf Schwefelsäure und Salzsäure zu prüfen; bei der oben angegebenen Darstellungsweise ist eine geringe Menge Gyps in dem Präparate zu

erwarten. Die Beimischung desselben lässt sich nicht in der Art vermeiden, dass man milchsaures Baryum zur Umsetzung mit dem Eisenvitriol nimmt, weil ersteres nicht krystallisirt. Wohl aber erreicht man jenen Zweck, wenn man Eisenchlorür (Ferrochlorid) statt des Vitriols zur Zersetzung des Calciumlactates wählt. Der Anwendung eines Präparates, welches höchst wenig Gyps enthielte, dürften kaum Bedenken entgegenstehen.

Geschichte. Nachdem seit ungefähr 1826 das Vorkommen der Milchsäure im Magensafte bekannt war, sprachen 1840 Gélis und Conté die Vermutung aus, dass beim Gebrauche von Eisenpräparaten im Magen Eisenlactat entstehe und empfahlen die directe Anwendung dieser Verbindung, welche sie vermittelst Milchsäure und Metall darstellten.

§ 151. Ferrochlorid. Eisenchlorür. — Ferrum chloratum.

Bildung. Wenn das Chlor in der Glühhitze auf Eisen einwirkt, so entsteht Ferrochlorid $FeCl^2$, sofern das Metall in genügender Menge vorhanden ist. Durch Wasserstoff wird das Ferrichlorid Fe^2Cl^6 bei mässiger Glühhitze zu $FeCl^2$ reducirt, welches in sechsseitigen, weissen Schuppen sublimirt. Das Eisen löst sich in Salzsäure zu wasserhaltigem Ferrochlorid.

Darstellung. Man bringt in einem Kolben 56 Teile (1 Atom) blanken Eisendraht mit 73 Teilen (2 Mol.) Chlorwasserstoff zusammen. Letztere Menge ist enthalten in 292 Teilen reiner Salzsäure von 1,124 sp. Gew. Die Auflösung wird im Kolben selbst mit überschüssigem Eisen so weit eingekocht, bis einige Tropfen, die man herausnimmt, beim Erkalten krystallisiren, worauf man Schwefelwasserstoffgas in die Lösung treten lässt, um die Bildung von Ferrichlorid zu unterdrücken. Von derselben werden kleine Mengen rasch in eine erwärmte Schale filtrirt und jeweilen unter Umrühren ohne Verzug im Wasserbade eingedampft, bis die Masse breiartig wird. Kühlt man sie rasch ab, so besteht sie aus Krystallkrusten des wasserhaltigen Salzes. Dieses lässt sich auch sehr gut aus der concentrirten wässerigen Lösung abscheiden, wenn

man letztere mit wasserfreiem Chlorwasserstoff sättigt; die Krystalle, mit Hilfe eines eisernen Pistills oder Spatels auf dem Wasserbade zerrieben und zur staubigen Trockne gebracht, liefern entwässertes Ferrochlorid.

Zusammensetzung.			wasserhaltig:		
Fe	56	44.1	$FeCl^2$	127	63.8
2 Cl	71	55.9	$4OH^2$	72	36.2
$FeCl^2$	127	100.0	$FeCl^2 + 4OH^2$	199	100.0

Eigenschaften. Bei langsamer Krystallisation unter Luftabschluss schiessen aus der bläulichen Lösung ebenfalls schwach bläuliche Krystalle an, aber die geringste Menge Sauerstoff hat eine hell grünliche Färbung der Lösung und der Krystalle zur Folge. Das wasserhaltige Salz bildet grosse Krystalle des monoklinen Systems, welche sehr rasch Sauerstoff anziehen und zerfliessen. Sie lösen sich bei 15° in 3/4 ihres Gewichtes Wasser, auch in Weingeist, nicht in Äther, und schmelzen, bei Luftabschluss erwärmt, leicht in ihrem Krystallwasser. Bei gestörter Krystallisation erhält man ein grünlich weisses Pulver.

Das entwässerte Salz ist eigentlich weiss, aber durch eine beinahe unvermeidliche Beimengung von Chlorid grünlich. In der Glühhitze ist es schwieriger sublimirbar als das Chlorid Fe^2Cl^6 und selbst in Stickstoffgas nicht flüchtig, ohne zum Teil in Metall und Fe^2Cl^6 zu zerfallen. An der Luft erhitzt, geht das Ferrochlorid rasch, langsamer bei gewöhnlicher Temperatur, indem es in letzterem Falle zerfliesst, in Oxyd und Ferrichlorid über. Das Salz lässt sich demnach nicht gut handhaben und auch seine Auflösung ist zu practischer Anwendung ungeeignet; sie trübt sich sehr bald und lässt basisches Ferrisalz fallen. Das Ferrochlorid schmeckt salzig, nicht herbe wie das Chlorid Fe^2Cl^6.

Prüfung. Diese ist zunächst auf Ferrisalz zu richten, dessen völlige Abwesenheit in der Praxis nicht gefordert werden kann. Doch muss das Salz mit Wasser und Weingeist eine klare, grünliche, nicht gelbe Lösung geben, in welcher allerdings Spuren von Ferrisalz nicht fehlen. Es ist nicht zu

verlangen, dass dieselbe auf Zusatz von gelbem Blutlaugensalze ungefärbt bleibe. Durch Schwefelwasserstoff darf, auch nach längerem Stehen in der Wärme, abgesehen etwa von einer höchst geringen Schwefelausscheidung, keine Fällung hervorgerufen werden; dampft man die Auflösung mit ein wenig Salpetersäure ein und fällt das Eisenhydroxyd mit Ammoniak, so soll das Filtrat keine Schwefelsäure enthalten und keinen Glührückstand liefern. Freie Säure verrät sich durch die sauren Dämpfe, welche bei einmaligem Aufkochen der wässerigen Lösung entweichen und bei Annäherung eines mit Ammoniak befeuchteten Glasstabes kenntlich werden.

Endlich ist auch die Abwesenheit der durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Metalle zu ermitteln, welche neben dem Eisen vorhanden sein könnten.

Geschichte. Glauber bemerkte 1648 die Zerfliesslichkeit des durch Auflösen von Eisen in Salzsäure entstandenen chloridhaltigen Eisenchlorürs. Boyle fand 1690 diesen Rückstand krystallisirbar und in Weingeist löslich.

§ 152. Ferrichlorid. Eisenchlorid. — Ferrum sesquichloratum.

Bildung. Das Chlor verbindet sich in höherer Temperatur, sofern es in genügender Menge vorhanden ist, sowohl mit metallischem Eisen, als auch mit dem Ferrochlorid, zu leicht sublimirbaren Krystallblättern des Chlorids $Fe^2 Cl^6$. Aus der Auflösung von Eisenoxyd in Salzsäure oder von wasserfreiem Ferrichlorid in Wasser erhält man beim Abdampfen wasserhaltige Krystalle.

Darstellung des wasserhaltigen Chlorids. Am leichtesten bildet sich das Salz $Fe^2 Cl^6 + 6\,OH^2$ in grossen roten Tafeln, welche mit $6\,OH^2$ zusammengebracht unter Wärmeentwickelung in das Salz mit $12\,OH^2$ übergehen. Das erstere Salz zerfliesst sehr rasch an der Luft; nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu Krystallwarzen des Chlorides mit $12\,OH^2$. Dieses verflüssigt sich umgekehrt, wenn man es über Schwefelsäure

stehen lässt und liefert langsam Tafeln des Salzes mit 6 OH^2 (oder nur 5 OH^2?).

3 Teile wasserfreies Eisenchlorid gelöst in 2 Teilen Wasser geben eine Flüssigkeit von Syrupsconsistenz und 1.67 sp. Gew. bei 25°. Concentrirt man eine Ferrichloridlösung bis zu diesem Puncte, so liefert sie, oft nicht sehr rasch, ebenfalls das wasserreichere Salz. Man dampft am besten kleinere Mengen unter Umrühren ein, um die Zersetzung des Chlorids möglichst zu beschränken.

Zusammensetzung.

wasserfrei:			wasserhaltig:		
2 Fe	112	34.46	2 Fe	112	20.70
6 Cl	213	65.54	6 Cl	213	39.37
			12 OH^2	216	39.93
Fe^2Cl^6	325	100.00	Fe^2Cl^6 12 OH^2	541	100.00

Dampfdichte:	Wasserstoff = 1	Luft = 1
2 Vol. Fe	7.789	112.0
6 „ Cl	14.800	213.0
2 Vol. Fe^2Cl^6	22.589	325.0
1 „ Fe^2Cl^6	11.269	162.5

Eigenschaften. Dieses Salz tritt in Form ziemlich harter, hellgelber Krystallwarzen auf, welche bei 38° zu einer Flüssigkeit von tief braunroter Farbe schmelzen und an der Luft bald, doch weniger rasch als das Salz mit 6 OH^2 zerfliessen. Erhitzt man das geschmolzene Salz anhaltend, so verliert es Salzsäure und verwandelt sich in ein gelbes Gemenge von Oxyd und Chlorid. — Das Eisenchlorid schmeckt sehr herbe salzig und nicht eigentlich sauer, wenn es frei von Salzsäure ist; es rötet Lackmus.

§ 153. Ferrichloridlösung. Eisenchloridlösung. — Liquor ferri sesquichlorati.

Darstellung. Zu pharmaceutischen Zwecken dient eine Auflösung, welche 10 pC Metall, also 29.01 pC Chlorid Fe^2Cl^6 (entsprechend 14.285 pC Fe^2O^3) enthält.

Eine solche lässt sich gewinnen, indem man wasserfreies Ferrichlorid in Wasser auflöst, was unter Erhitzung erfolgt.

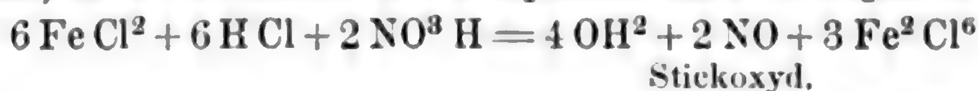
Das Chlorid ist zu erhalten z. B. durch Abdampfen der Chlorürlösung und Trocknen des Rückstandes in einem von Wasser befreiten Luftstrome, in welchem schon bei sehr mässiger Glühhitze Krystalle des Chlorides sublimiren:

$$6\,FeCl^2 + 3\,O = Fe^2O^3 + 2\,Fe^2Cl^6.$$

Abgesehen von dem allzu hohen Preise dieses Präparates ist es auch wegen seiner Zerfliesslichkeit zur Handhabung wenig geeignet. Man stellt daher besser eine Auflösung von Ferrochlorid (Eisenchlorür) dar und führt sie in Ferrichlorid über, indem man sie direct mit Chlor oder mit Salzsäure und Salpetersäure behandelt. Das Chlor wird von einer Ferrochloridlösung je nach der Concentration mehr oder weniger langsam aufgenommen, am leichtesten von einer mässig concentrirten, erwärmten Auflösung. Der Billigkeit wegen eignet sich dieses Verfahren gut zu fabrikmässigem Betriebe.

Wird Ferrichloridlösung eingedampft, um sie auf das richtige specifische Gewicht oder zur Krystallisation zu bringen und überschüssiges Chlor zu verjagen, so verliert sie auch Chlorwasserstoff und die Auflösung wird oxydhaltig oder lässt sogar Oxychlorid fallen. Allerdings kann diese Concentration durch Umrühren und allmähliche Verarbeitung der Flüssigkeit in kleineren Mengen sehr befördert werden und ein brauchbares Präparat liefern.

Viel leichter wird das Chlor aufgenommen, wenn man es in der Flüssigkeit selbst entwickelt. Gibt man zu Eisenchlorürlösung noch halb so viel Salzsäure, als zu ihrer Darstellung erforderlich war und lässt die Mischung zu Salpetersäure fliessen, so wirkt letztere der Hauptsache nach in folgender Art:



$$6\,FeCl^2 + 6\,HCl + 2\,NO^3H = 4\,OH^2 + \underset{\text{Stickoxyd.}}{2\,NO} + 3\,Fe^2Cl^6$$

Nötigenfalls kann die Oxydation durch vorsichtige Erwärmung unterstützt werden.

Man übergiesst eiserne Nägel oder Draht mit dem vierfachen Gewichte Salzsäure (1.124 sp. Gew. bei 15°, 25 pC HCl enthaltend) und erwärmt in einem Kolben, bis die Gasentwickelung aufhört. Alsdann bestimmt man durch Wägung

des abgewaschenen und getrockneten Metalles die Menge des aufgelösten Eisens und fügt für 100 Teile desselben je 260 Teile Salzsäure zu, indem 100 Teile Eisen verbunden sind mit 126.78 Teilen Chlor, welche 130.85 Teilen HCl entsprechen. Das Ferrochlorid muss also noch 65.017 Teile HCl empfangen und diese sind enthalten in der vierfachen Menge Salzsäure von 1.124 sp. Gew. Die Mischung wird nunmehr in eine Schale gegossen, welche 112 Teile Salpetersäure von 1.185 sp. Gew. (30 pC NO^3H) enthält. Nachdem auch bei gelinder Erwärmung keine Gasentwickelung mehr stattfindet, verdünnt man einen Tropfen der Lösung mit 1 ccm Wasser und fügt Kaliumferricyanid (rotes Blutlaugensalz, 1 in 9 Wasser) bei; das Ausbleiben eines blauen Niederschlages zeigt an, dass alles Ferrosalz in Ferrichlorid übergeführt ist. Um dieses vollständig zu erreichen, kann man schliesslich noch Chlor einleiten oder nötigenfalls vorsichtig durch Zutropfen von Salpetersäure nachhelfen. Diese wirkt hier in ähnlicher Weise als Überträgerin von Sauerstoff, wie bei der Schwefelsäurefabrication (§ 37, S. 133).

Hierauf wird die Flüssigkeit auf 483 Teile für je 100 Teile des gelösten Eisens eingedampft, um jeden Säureüberschuss zu beseitigen. Nach dem Erkalten setzt man soviel Wasser zu, dass die Auflösung zehnmal soviel wiegt als das darin enthaltene Eisen; ihr specifisches Gewicht bei 15° liegt alsdann zwischen 1.280 und 1.282.

Eigenschaften der Eisenchloridlösung. Bei dem angegebenen Gehalte zeigt die Auflösung rötlichbraune, bei Siedehitze entschieden rote Farbe; Schichten von 9 cm Dicke sind schon undurchsichtig, besonders in der Wärme.

Auf Papier erscheint die Flüssigkeit rötlichgelb; bei Verdünnung mit Wasser geht die Farbe mehr und mehr in gelb über. Wird die Verdünnung so weit getrieben, dass in 8000 Teilen der Flüssigkeit nur noch 1 Teil Eisen vorhanden ist, so findet man sie erst bei Betrachtung einer Schicht von 1 dcm Dicke noch gelblich; sie schmeckt aber immer noch herbe. Wie anderen Ferriauflösungen kommt auch dieser die Eigen-

schaft zu, in der Wärme viel stärkere Farbe anzunehmen. Eisenchloridlösung, welche in 80 000 Teilen 1 Teil Eisen enthält, ist ganz farblos, wird aber nach kurzem Verweilen im Wasserbade deutlich und bleibend gelb. Verdünnt man concentrirte Eisenchloridlösung mit Alcohol, so erfolgt die Entfärbung gleich wie in wässeriger Lösung; setzt man aber der letzteren Salzsäure, Salmiak, Chlornatrium oder Antimonchlorid (§ 141) zu, so tritt gleiche Abschwächung der gelben Farbe erst bei viel grösseren Mengen des Verdünnungsmittels ein. Ohne Zweifel bilden sich hierbei Doppelverbindungen, denen viel stärkere Farbe zukommt.

Mit Alcohol mischt sich die Eisenchloridlösung klar, Zusatz von Äther bewirkt ebensowenig Trübung. Der wässerigen Lösung wird durch Äther Eisenchlorid entzogen, weniger durch Chloroform.

Gummilösung ist nicht mischbar mit einigermassen concentrirter Ferrichloridlösung; das Gummi scheidet sich als braunrote Gallerte aus. Ebenso wird Eiweiss durch Eisenchlorid coagulirt

Das Ferrichlorid ist selbst in der Auflösung keineswegs eine sehr beständige Verbindung, sondern unter äusserst verschiedenen Umständen zum Zerfall geneigt, indem in der Auflösung Hydroxyd und Salzsäure entstehen oder auch Ferrochlorid, wenn oxydationsfähige Körper zugegen sind:

(a) $Fe^2Cl^6 + 6\,OH^2 = Fe^2(OH)^6 + 6\,HCl$ und

(b) $Fe^2Cl^6 + OH^2 = O + 2\,HCl + 2\,FeCl^2$.

Die Zersetzung (a) erfolgt schon bis zu einem gewissen Grade beim Kochen der Eisenchloridauflösung in offener Schale. Wenn die Flüssigkeit in geschlossenem Rohre auf 170° erhitzt wird, so legt sich wasserfreies Eisenoxyd an das Glas, bis seine fernere Abscheidung durch die zugleich auftretende Salzsäure gehindert wird. Das nach (a) entstandene Eisenoxyd kann in Form eines basischen Chlorides (Oxychlorides) als Niederschlag erscheinen oder auch in Lösung verbleiben. In einfachster Weise lässt sich der Zerfall nach (a) darthun, indem man

Chloridlösung mit ungefähr 800 Teilen Wasser verdünnt, wodurch sie beinahe farblos wird. Nach wenigen Tagen oder spätestens in einigen Wochen trübt sich dieselbe, sowohl am Lichte als im Dunkeln, in der Kälte sowohl, als bei Mitteltemperatur, und wird durch ausgeschiedenes Hydroxyd schwach gelbbraun opalisirend.

Letzteres bleibt, noch lange in der Flüssigkeit schwebend, in einem Zustande, der sich mit dem des dialysirten Hydroxydes Seite 108 vergleichen lässt, senkt sich aber doch nach einigen Monaten. Dieses tritt hingegen nicht ein in einer bis beinahe zur Farblosigkeit verdünnten Auflösung, welche im Wasserbade braungelbe Farbe angenommen hat; eine solche bleibt klar.

Auch die dunklere Färbung, welche die Eisenchloridlösungen in der Wärme annehmen, hat ohne Zweifel ihren Grund in einem Zerfalle des Chlorids nach (a) Seite 588.

Bei Auflösungen, welche mehr als 4 pC Chlorid enthalten, vermag die Salzsäure in der Kälte wieder das Eisenoxyd in Chlorid überzuführen, nur bei geringhaltigeren Lösungen bleiben die durch Erwärmung hervorgerufenen dunkleren Farbentöne auch in der Kälte erhalten.

Es ergibt sich hieraus, dass es eigentlich in der Praxis so gut wie unmöglich ist, eine „oxydfreie“ Chloridlösung herzustellen, obwohl concentrirtere Lösungen beständiger sind, als verdünnte. Selbst wenn sublimirtes, wasserfreies Chlorid in nicht unverhältnismässig grossen Mengen Wasser aufgelöst wird, ist die Erhitzung so gross, dass der Zerfall beginnen muss.

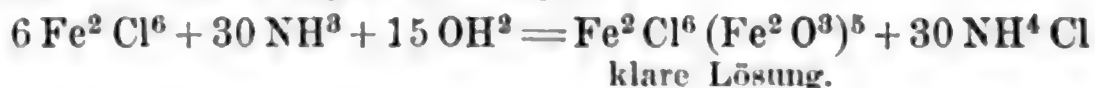
Die Reduction des Eisenchlorids nach Gleichung (b) erfolgt mit Leichtigkeit durch die Berührung der Flüssigkeit mit den allerverschiedensten anorganischen und organischen Substanzen Sie wird bewirkt durch Eisen und die meisten andern Metalle, auch Silber, Gold, sowie Antimon und Arsen, durch Schwefelwasserstoff so gut, wie durch schwefelige Säure.

Quecksilber veranlasst bei längerem Stehen und Schütteln mit einem grossen Überschusse von Eisenchloridflüssigkeit die Abscheidung eines citrongelben, krystallinischen Oxychlorides.

Organische Körper wirken namentlich, wenn sie durch Licht und Wärme unterstützt werden; schon Papierschnitzel, welche man mit Eisenchloridlösung digerirt, vermögen die Bildung von Ferrochlorid herbeizuführen. Mit Ferrichloridlösung befeuchtetes Papier verliert im Lichte in wenigen Tagen die schön gelbe Farbe, wird bräunlich grau und nimmt, mit Ferridcyankalium betupft, blaue Farbe an.

Das wasserfreie Ferrichlorid wird bei einer Temperatur von nahezu 700° (in Stickstoffgas) zersetzt. Auch unter andern Umständen gibt es Chlor ab, z. B. an Benzol, welches man damit erwärmt und gleichzeitig Chlor einleitet; man erhält auf diese Weise Perchlorbenzol $C^6 Cl^6$ und aus absolutem Alcohol Chloral (§ 187). Das wasserfreie Frrichlorid eignet sich daher sehr gut zur Übertragung von Chlor an solche organische Substanzen, welche unter gewöhnlichen Umständen nicht oder doch nicht leicht Chlor aufnehmen. In Wasser gelöst wirkt das Chlorid nicht in dieser Weise.

Tropft man Ammoniak zu Eisenchloridlösung, so löst sich das anfangs ausgeschiedene *Hydroxyd* beim Umschütteln wieder auf und die Flüssigkeit nimmt dunkelrote Farbe an. Kommen mehr als 5 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. $Fe^2 Cl^6$, so verhindert der hierbei entstehende Salmiak die Wiederauflösung noch weiterer Mengen Hydroxyd:



$$6\,Fe^2 Cl^6 + 30\,NH^3 + 15\,OH^2 = \underset{\text{klare Lösung.}}{Fe^2 Cl^6 (Fe^2 O^3)^5} + 30\,NH^4 Cl$$

Setzt man Chlornatrium oder Salmiak in gesättigter Lösung zu, so fällt aus der Flüssigkeit, welche in das Oxychlorid $Fe^2 Cl^6 (Fe^2 O^3)^5$ oder $Fe^4 (O^5 Cl^2)$ verwandelt ist, letzteres, besonders bei Siedehitze, vollständig nieder und das Filtrat ist eisenfrei. Wie das Ammoniak, wirken auch Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Zinkhydroxyd und die betreffenden Carbonate.

Noch weit mehr Oxyd wird jedoch aufgenommen, wenn man frisch gefälltes Eisenhydroxyd mit der Chloridlösung digerirt; es gelingt, 10 bis 20 Mol. $Fe^2 O^3$ mit 1 Mol. $Fe^2 Cl^6$ zu verbinden. Die erstere Auflösung liefert, in dünner Schicht bei gelinder Wärme eingetrocknet, schwarze, in Wasser klar

lösliche Schuppen. Die Auflösungen dieser oxydreichen Chloride mischen sich ohne Trübung mit Weingeist, werden aber getrübt, wenn man noch Äther beifügt. Schüttelt man die Oxychloridlösung mit einem Überschusse von Ferrihydroxyd, so wird alles Eisen abgeschieden, wie wenn man dem Oxychloride gesättigte Lösungen der verschiedensten Salze zusetzt. Die niedergefallenen Oxychloride werden durch Wasser gelöst und verhalten sich zu Reagentien ähnlich wie das dialysirte Eisenhydroxyd.

Concentrirte Eisenchloridlösung nimmt auch Chromhydroxyd, nicht aber frisch gefällte Thonerde auf; umgekehrt wird auch Eisenhydroxyd von Chromchlorid, nicht von Aluminiumchlorid gelöst.

Prüfung. Man fällt 5 g der Lösung, angemessen verdünnt, durch überschüssiges Ammoniak, wäscht das Hydroxyd aus, trocknet und glüht es. Bei 10 pC Metallgehalt müssen aus 5 g Flüssigkeit 0.714 g Fe^2O^3 erhalten werden. Rascher auszuführende Methoden zur Bestimmung des Eisengehaltes gibt die volumetrische Analyse an die Hand. Nach der Gleichung § 93, S. 347 wird aus 2 Mol. KJ alles Jod durch 1 Mol. Fe^2Cl^6 abgeschieden; misst man das Jod nach § 71, S. 260 vermittelst Natriumthiosulfat, so erlangt man genaue Anhaltspuncte zur Bestimmung des Ferrichlorids. Wenn ein Liquor ferri sesquichlorati zu prüfen ist, welcher $Fe^2(OH)^6$ enthält, so bleibt dieses letztere bei der jodometrischen Analyse ohne Wirkung, setzt man aber Salzsäure zu, so geht das Ferrioxyd in Ferrichlorid über. Wird jetzt nochmals Jodkalium beigemischt, so scheidet sich entsprechend mehr Jod ab; aus dem Unterschiede beider Bestimmungen ergibt sich der Gehalt an $Fe^2(OH)^6$.

Wird übrigens die Abwesenheit anderer Metalle, sowie auch des Arsens und der Schwefelsäure nachgewiesen, so ist ersichtlich, dass die Bestimmung des specifischen Gewichts allein schon genügenden Aufschluss über den richtigen Gehalt des Präparates gibt.

Es kann sich immerhin noch um das Vorkommen von Ferrochlorid (Eisenchlorür), von Salpetersäure und Salzsäure, von Eisenoxyd und Chlor handeln. *Eisenchlorür* erkennt man in der hundertfach verdünnten Flüssigkeit vermittelst Ferridcyankalium und Kaliumpermanganatlösung; diese letztere (1 in 10 000) zu dem Eisenchlorid getröpfelt, darf nicht entfärbt werden. Auch Stickoxyd und salpetrige Säure würden das Permanganat entfärben. Auf *Salpetersäure* kann man nicht ohne weiteres mit Indigotinctur prüfen, da das Eisenchlorid beim Kochen schon selbst das Indigoblau zerstört; man muss zuvor das Eisen vermittelst Ammoniak fällen und das concentrirte Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert, vermittelst Diphenylamin, Indigo, Eisenvitriol oder Brucin (§ 42, S. 150) auf Salpetersäure prüfen. Freie *Salzsäure* kann in Betracht der Zersetzbarkeit des Eisenchlorids, nicht etwa durch Abdestilliren, nachgewiesen werden. Doch gibt ein richtig beschaffener Liquor bei einmaligem kurzem Aufkochen nicht so viel Salzäure aus, dass der Dampf befeuchtetes Lackmuspapier entschieden rötet oder bei Annäherung eines mit Ammoniak befeuchteten Glasstabes Salmiaknebel bildet. Ferner veranlasst säurefreie Ferrichloridlösung, auf Krystalle von Natriumthiosulfat gegossen, die bei Gelegenheit dieses Salzes erörterte Färbung, entwickelt aber kein Schwefeldioxyd. Der Geruch des letztern tritt aber sofort auf, wenn das Präparat freie Salzsäure enthält.

Eisenoxyd wird in der Ferrichloridlösung ebenfalls vermittelst Natriumthiosulfat erkannt. Das Chlorid liefert mit diesem Salze eine klare, anfangs violette, alsbald aber farblose Lösung (§ 71, S. 261). Enthält aber die Ferrichloridlösung Hydroxyd in Auflösung, so wird dieses durch Thiosulfat nicht verändert, sondern nur das Ferrichlorid. Indem also das letztere zersetzt wird, verliert das Hydroxyd sein Lösungsmittel und fällt demgemäs in Flocken nieder. Will man einen geringen Gehalt an $Fe^2(OH^6)$ in dem Liquor ferri sesquichlorati zulassen, so kann die Grenze desselben scharf bestimmt werden. Eine kleine Menge Hydroxyd bietet übrigens

einigermassen dafür eine Gewähr, dass überschüssige Salzsäure nicht vorhanden ist, so dass z. B. geradezu vorgeschrieben werden mag, dass 3 Tropfen der Ferrichloridlösung (1.281 sp. Gew.) langsam mit 10 ccm Zehntelnormal-Thiosulfatlösung (24.8 g $SO^3 S Na^2 + 5 OH^2$ in 1 Liter Wasser) zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten einige Flocken von $Fe^2 (OH)^6$ zeigen müssen.

Oxydreiche Ferrichloridlösung wird sich schon beim Aufkochen trüben, sei es in concentrirtem, sei es in 100fach verdünntem Zustande; jedenfalls würde dieses erfolgen, wenn der Liquor mit gleichviel gesättigter Kochsalzlösung gekocht wird, während oxydfreies Chlorid unter allen diesen Umständen, d. h. bei kurzem Sieden, klar bleibt.

Die Chloridlösung, welche durch Ammoniaksalz oxydhaltig gemacht worden wäre, ist ferner an ihrem Ammoniakgehalte zu erkennen. — Zu chirurgischen Zwecken wird übrigens bisweilen geradezu oxydhaltiges Eisenchlorid vorgezogen.

Freies Chlor wird mit Hülfe von Papierstreifen erkannt, welche, mit Jodkalium und Stärkekleister getränkt, den von erwärmter Eisenchloridlösung ausgegebenen Dämpfen dargeboten werden.

Ätherhaltige Chloreisentinctur. — Tinctura ferri chlorati aetherea.

Eine Mischung von 1 Teil Eisenchloridlösung (1.281 sp. Gew.), 2 Teilen Äther und 27 Teilen Weingeist (0.830 sp. Gew.) verliert im Sonnenscheine, besonders im Sommer, bald ihre gelbe Farbe, indem das Chlorid durch den Alcohol und Äther in Chlorür übergeführt wird. Diese nunmehr beinahe farblose Flüssigkeit nimmt bei Luftzutritt gelbe Farbe an, indem sich Oxychlorid bildet, welches in so geringer Menge gelöst bleiben kann, oder nur eine geringe Trübung veranlasst. Wird das obige gelbe Gemisch in geschlossenem Rohre auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt nicht Entfärbung, sondern sogleich Abscheidung von Oxychlorid ein.

Derartige Präparate gelangten zu hohem Ansehen, als der mit alchemistischen Bestrebungen beschäftigte Russe BESTUSCHEFF 1725 zuerst in den ersteren ein Mittel gegen Nervenleiden erblickte. Er bereitete das Eisenchlorid durch Einwirkung von Schwefelkies auf Quecksilberchlorid (Sublimat) und löste es in Branntwein. Der französische Offizier LAMOTTE wusste sich die geheimnisvolle Vorschrift zu verschaffen, so dass die „Goldtropfen" auch unter seinem Namen Ruf erlangten. KLAPROTH gab 1782 die zweckmässigere Darstellung des Eisenchlorids an.

Geschichte. Die bei Eisenchlorür erwähnten Beobachtungen GLAUBER's sind zum Teil auf Eisenchlorid zu beziehen; was er und die späteren Chemiker *Oleum martis per deliquium* nannten, war wohl der Hauptsache nach das an der Luft zerflossene Ferrichlorid. Obwohl schon seit dem vorigen Jahrhundert gelegentlich gebraucht, erlangte die Eisenchloridlösung erst seit 1853 durch PRAVAZ höhere medicinische Bedeutung, hauptsächlich wegen der ihr, wie anderen Ferrilösungen, zukommenden Fähigkeit, Eiweiss und Blutfibrin zur Coagulation zu bringen.

§ 154. Ferrojodid. Jodeisen. — Ferrum jodatum.

Bildung. Darstellung. Jod und Eisen vereinigen sich unter starker Wärmeentwickelung, wenn man sie erwärmt oder mit Wasser befeuchtet. Die Erhitzung geht leicht so weit, dass Jod verdampft, selbst wenn es nur im Verhältnisse der Formel FeJ^2 genommen wurde. Die Eigenschaften des wasserfreien Jodürs sind ebensowenig festgestellt, wie diejenigen des mutmasslichen Jodids. Letzteres scheint sich zu bilden, wenn Eisenhydroxyd in Jodwasserstoffsäure gelöst wird, vielleicht auch, wenn Jod unter Wasser mit Eisen zusammentrifft. Die braune Flüssigkeit nimmt bald grünliche Farbe an und liefert bei angemessener Concentration Krystalle $FeJ^2 + 5\,OH^2$, welche sich in festem Zustande ebenso rasch oxydiren, wie in Auflösung; letztere verliert beim Eindampfen Jod und hinterlässt schliesslich mit Jodeisen gemengtes Oxyd. Die Dar-

stellung und Aufbewahrung des Ferrojodids ist daher noch schwieriger als diejenige des Ferrochlorids. Es ist notwendig, jenes ebenfalls möglichst rasch von der Luft abzuschliessen. Dazu eignet sich die Kapselform oder auch Umhüllung mit Zucker, wobei auch in Betracht kommt, dass Ferrisalze, wie bei Gelegenheit des Chlorids Seite 589 erwähnt, durch organische Stoffe leicht wieder reducirt werden.

Bringt man z. B. Jod und gepulvertes Eisen oder feinen Draht in den entsprechenden Gewichtsverhältnissen, $2 \times 127 = 254$ Teile Jod und 56 Teile Eisen, zusammen und mässigt die Einwirkung in der Weise, dass man das Metall nach und nach dem unter (300 Teilen) Wasser befindlichen Jod beifügt, so lässt sich die Jodidlösung entweder mit Zucker, am besten Milchzucker, zur Trockne abdampfen, oder mit Rohrzucker in Syrupform verwenden. In letzterem Falle wird die Oxydation des Ferrosalzes noch weiter verhindert, indem man eine Spirale von reinem Eisendraht in den Syrup senkt und denselben am Lichte aufbewahrt, da die Reduction der Ferrisalze durch directe Beleuchtung befördert, also die Oxydation mindestens aufgehalten wird.

Immerhin tritt diese nach einiger Zeit ein und verrät sich durch die gelbe Farbe des Ferrihydroxyds, welches die Trübung eisenjodürhaltiger Flüssigkeiten veranlasst.

§ 155. Ferrosulfat. Eisenvitriol. — Ferrum sulfuricum oxydulatum.

Bildung. Schwefeleisen, in der Natur sehr weit verbreitet und oft massenhaft vorkommend (vergl. bei Schwefelsäure § 37, S. 134 und Alaun § 164), ist in manchen Varietäten sehr zur Verwitterung geneigt und liefert bei Einwirkung von Luft und Wasser Eisenvitriol oder auch Ferrisulfat $(SO^4)^3 Fe^2$, welches letztere durch Erwärmen mit Wasser und metallischem Eisen in Ferrosulfat übergeführt werden kann. Die Industrie gewinnt bei manchen Arbeiten unreine Schwefelsäure, wie auch Eisen oder Eisenoxyd als Abfall, den man

häufig zur Darstellung von Vitriol verwertet, indem grosse Mengen des letzteren in rohem Zustande benutzt werden.

Darstellung. Der rohe Vitriol ist nicht frei von Ferrisalz, weshalb man das Ferrosulfat zu pharmaceutischen Zwecken eigens darstellt. Man übergiesst 2 Teile reinen Draht oder Drahtstiften mit 3 Teilen reiner Schwefelsäure von 1.83 sp. Gew., welche zuvor mit 8 Teilen Wasser verdünnt worden, und filtrirt die Lösung, sobald die Wasserstoffentwickelung nachgelassen hat, in 4 Teile Weingeist von 0.830 sp. Gew., den man in kreisender Bewegung erhält. Das niedergefallene Krystallmehl gibt man ohne Verzug auf ein Filtrum, befördert durch Klopfen das Ablaufen des Weingeistes, presst den Vitriol und breitet ihn auf Löschpapier aus, das man erneuert, bis es sich nicht mehr feucht zeigt. Das trockene Salz wird nach kurzem Verweilen an der Sonne oder in einem Raume von höchstens 30° in kleinere, sorgfältig ausgetrocknete Gläser untergebracht. Am besten erreicht man das Trocknen des Krystallmehles durch „Ausschleudern“ vermittelst der Centrifugalmaschine.

Zusammensetzung.	SO^4	96	34.5
	Fe	56	20.2
	$7\,OH^2$	126	45.3
	$SO^4Fe + 7\,OH^2$	278	100.0

Man erhält auch dann dieses Salz, wenn man die Auflösung in absoluten Alcohol oder Eisessig fallen lässt. Versetzt man aber die Vitriollösung mit viel Schwefelsäure, so lassen sich durch langsames Eindampfen krystallinische Sulfate mit 2, 3, 4 und 5 Mol. OH^2 darstellen.

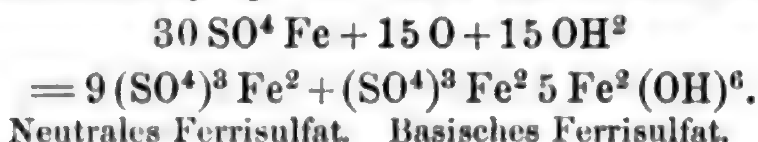
Eigenschaften. Jenes zu pharmaceutischen Zwecken allein verwendbare Ferrosulfat stellt ein grünlich weisses Krystallpulver dar. Aus der concentrirten wässerigen Auflösung kann man grosse monokline Krystalle von blass-bläulich grüner Farbe und 1.88 sp. Gew. erhalten, deren Härte etwas geringer ist, als die des Gypses. Als mineralogische Seltenheit sind auch schon rhombische Krystalle (*Tauriscit*) beobachtet worden.

Der rohe Eisenvitriol bedeckt sich, besonders wenn er feucht ist, sehr bald unter Sauerstoffaufnahme mit einer harten Kruste von bräunlich gelbem, basischem Ferrisulfat, welche sich bei dem richtig dargestellten und sorgfältig aufbewahrten pharmaceutischen Eisenvitriol nicht einstellt. Von 33° ab bis 90° verliert der Vitriol 6 Mol. Wasser, das letzte erst bei 280°; in der Glühhitze zerfällt das entwässerte Salz:

$$2\,SO^4Fe = Fe^2O^3 + SO^2 + SO^3.$$

Bei noch weiter gesteigerter Hitze trennt sich das Schwefeltrioxyd (Schwefelsäure-Anhydrid) in Dioxyd (Schwefeligsäure-Anhydrid) und Sauerstoff. Beim Erwärmen im geschlossenen Rohre entlässt das Ferrosulfat Krystallwasser, ohne sich zu verflüssigen; es scheidet sich weisses, wasserfreies Ferrosulfat, so wie basisches, gelbes Ferrisulfat ab.

Der Eisenvitriol gibt mit 1.8 Teilen Wasser bei 15°, mit 0.3 Teilen bei 100° grünlich blau gefärbte Lösungen von herbem, zuletzt fast süsslichem, unangenehmem Geschmacke, wesentlich verschieden von dem der Ferrisalze. Mit frisch ausgekochtem, in geschlossener Flasche erkaltetem Wasser übergossen, vermag das Ferrosulfat kaum saure Reaction zu äussern, rötet aber an der Luft stehend sehr bald das Lackmuspapier stark, indem unter Aufnahme von Sauerstoff sauer reagirendes Ferrisalz, namentlich das oben genannte basische Sulfat entsteht. Die Auflösung geht dadurch, besonders in der Wärme, mehr und mehr in grün, dann in gelb über, und das basische Ferrisulfat scheidet sich bald als amorpher, gelbbrauner Absatz aus, während neutrales Ferrisulfat in Auflösung bleibt und beim Eindampfen einen nicht leicht krystallisirenden, dunkel rotbraunen Syrup von stark saurer Reaction liefert:



$$30\,SO^4Fe + 15\,O + 15\,OH^2$$
$$= 9\,(SO^4)^3Fe^2 + (SO^4)^3Fe^2\,5\,Fe^2(OH)^6.$$

Neutrales Ferrisulfat. Basisches Ferrisulfat.

Diese Zersetzung erstreckt sich erst nach sehr oft wiederholtem Abdampfen und Wiederauflösen auf die ganze Menge oder doch den grössten Teil des Vitriols. Kaliumchlorat, welches man der Vitriollösung beimischt, beschleunigt schon

in der Kälte die Abscheidung des basischen Sulfates sehr, wie denn überhaupt das Ferrosulfat als kräftiges Reductionsmittel wirkt. (Siehe § 9, S. 38 und § 10, S. 41.)

Durch Schwefelwasserstoff wird aus der Eisenvitriollösung kein Schwefeleisen gefällt; dieses tritt aber augenblicklich ein, sobald man ein Körnchen Baryumcarbonat oder eine Spur eines neutralen Alkali-Acetates zugibt. Wenn man oxydfreiem Ferrosulfat eine höchst geringe Menge Gerbsäure beimischt und frisch ausgekochtes, abgekühltes Wasser dazu giesst, so bemerkt man keine Veränderung. Nach wenigen Minuten jedoch beginnt die Mischung sich infolge von Sauerstoff-Aufnahme schön violett zu färben, was unter dem Einflusse von Baryumcarbonat, Kreide oder Natriumacetat sofort erfolgt. (Vergl. bei Gerbsäure.)

Löst man 1 Mol. (278 Teile) Eisenvitriol in möglichst wenig kaltem Wasser und mischt 1 Mol. (132 Teile in 170 Teilen warmem Wasser) Ammoniumsulfat bei, so scheiden sich während des Umrührens in der Kälte kleine bläuliche Krystalle des „*Eisendoppelsalzes*" $SO^4Fe + SO^4(NH^4)^2 + 6\,OH^2$ ab, welche blaues Lackmuspapier noch weniger verändern und weniger zu freiwilliger Oxydation geneigt sind, als der Vitriol. Dieses *Ferroammoniumsulfat* findet deshalb statt des Eisenvitriols in der volumetrischen Analyse Anwendung. Seines Ammoniumgehaltes wegen erleidet es durch Chlor Zersetzung, kann daher z. B. bei der Prüfung des Chlorwassers und Chlorkalkes (§ 1 und § 104) das einfache Eisensulfat nicht ersetzen.

Auch mit anderen Sulfaten geht das letztere gut krystallisirende, sehr haltbare Verbindungen ein.

Prüfung. Die mit frisch ausgekochtem und in verschlossener Flasche erkaltetem Wasser dargestellte Auflösung des reinen Eisenvitriols darf Lackmus im ersten Augenblicke nur sehr schwach röten und durch Schwefelwasserstoffwasser auch bei längerem Stehen im geschlossenen Glase nicht verändert werden. Die Vitriollösung mischt sich ohne sichtbare Veränderung mit einer Auflösung von Natriumthiosulfat; zu Gerbsäure muss sie sich verhalten, wie oben erwähnt.

Durchfeuchtet man das Ferrosulfat mit verdünnter Salpetersäure (sp. Gew. 1.08), dampft zur Trockne ein, zieht mit heissem Wasser aus und übersättigt das Filtrat mit Ammoniak, so muss die farblose, von dem rein rotbraunen Eisenhydroxyd abfiltrirte Flüssigkeit beim Eindampfen Ammoniumsulfat zurücklassen, welches sich in der Glühhitze ohne Rückstand verflüchtigt.

Sehr förderliche und genaue Mittel zur Bestimmung des Eisengehaltes gibt die volumetrische Analyse an die Hand (vergl. Kaliumpermanganat).

An den zu äusserlicher Verwendung bestimmten *rohen Vitriol* können die obigen Anforderungen nicht gestellt werden. Er ist auf Kupfer, Aluminium, Magnesium, Zink, Arsen zu prüfen.

In der Receptur ist aus den bei Natriumsulfat angedeuteten Gründen bisweilen wasserärmerer Eisenvitriol erforderlich. Besonders das klein krystallisirte Präparat gibt über Schwefelsäure sehr leicht $6\,OH^2$ ab, und ebensoviel, wenn es im Wasserbade erwärmt wird. Da der mit vollem Wassergehalte krystallisirte Vitriol sich nicht eigentlich zu verflüssigen vermag, so bietet die Behandlung desselben im Wasserbade, wenn man mit einer nur wenig niedrigeren Temperatur beginnt und umrührt, keine Schwierigkeit, und die Arbeit kann alsbald bei voller Wasserbadwärme zu Ende geführt werden. Der trockene Vitriol nimmt zwar selbst in der Wärme weniger leicht Sauerstoff auf, als seine Auflösung; um jedoch die Berührung mit der Luft abzukürzen, ist es immerhin besser, die Entwässerung nur so weit zu treiben, dass ungefähr 34 pC Wasser abdunsten und nicht bis zur vollständigen Umwandlung in $SO^4Fe + OH^2$, was einem Verluste von 38.8 pC entspräche.

Das so erhaltene Sulfat ist amorph, beinahe rein weiss, von 2.84 sp. Gew. Wenn es nicht in gut schliessenden Gläsern aufgehoben wird, so zieht es wieder den vollen Wassergehalt an. Am schönsten fällt das Präparat aus, wenn das durch Weingeist gefällte Krystallpulver über concentrirte

Schwefelsäure gestellt wird; das auf diese Art erhaltene Salz $SO^4 Fe OH^2$ lässt sich gut aufbewahren und eignet sich vorzüglich als Reagens.

Geschichte. Der Eisenvitriol wurde von den Römern zur Bereitung einer zu verschiedenen Zwecken, unter anderen auch als Lederschwärze dienenden Brühe, des Atramentum sutorium, verwendet. Die arabischen Chemiker, sowie ALBERTUS MAGNUS, kannten diesen Vitriol ebenfalls, und BASILIUS VALENTINUS stellte Schwefeleisen und daraus Vitriol dar. AGRICOLA erkannte die Bildung desselben aus Schwefelkies. Dass kupferhaltiger Eisenvitriol vermittelst Eisen gereinigt werden kann, war zu Ende des XVII. Jahrhunderts wohl bekannt, sogar schon früher von BASILIUS VALENTINUS beobachtet worden (siehe Geschichte des Kupfervitriols). Dem Eisenvitriol wurde gelegentlich auch der Name Cuperose beigelegt, worunter ursprünglich Kupfervitriol und Grünspan verstanden waren.

§ 156. Ferrisulfatlösung. — Liquor ferri sulfurici oxydati.

Darstellung. Der Eisenvitriol geht durch Aufnahme von Sauerstoff und Schwefelsäure in normales oder neutrales Ferrisulfat über: $2\,SO^4 Fe + SO^4 H^2 + O = OH^2 + (SO^4)^3 Fe^2$.

Den Sauerstoff führt man demselben am besten in Form von Salpetersäure zu, welche durch den Vitriol leicht zersetzt wird: $2\,NO^3 H = OH^2 + 2\,NO + 3\,O$.

Der Vorgang wird demgemäs durch folgende Gleichung zusammengefasst:

$$6\,SO^4 Fe + 3\,SO^4 H^2 + 2\,NO^3 H = 4\,OH^2 + 2\,NO + 3\,(SO^4)^3 Fe^2.$$

6 Mol. Eisenvitriol, unter Berücksichtigung des Krystallwassers $= 6 \cdot 278 = 1668$, 3 Mol. Schwefelsäure $= 3 . 98 = 294$ und 2 Mol. Salpetersäure $= 2 . 63 = 126$. — 294 Teile Schwefelsäure sind enthalten in etwas weniger als 300 Teilen der Säure von 1.830 sp. Gew., 126 Teile Salpetersäure in 420 Teilen Säure von 1.185 sp. Gew. Man bedarf also 278 Eisenvitriol, 50 Schwefelsäure und 70 Salpetersäure. Der Vitriol wird mit

gleichviel Wasser übergossen, die Salpetersäure beigefügt und die Schwefeläure allmählich dazu getropft, indem man die Mischung in einer sehr geräumigen Schale gelinde erwärmt und jedesmal die unter heftigem Aufwallen vor sich gehende Entwickelung des Stickoxydgases abwartet, bevor man wieder Schwefelsäure beifügt. Anfangs wird dasselbe mit dunkelbrauner Farbe von dem Ferrosalze zurückgehalten. Ist dieses nicht mehr der Fall, so verdünnt man eine Probe der Flüssigkeit mit der zwanzigfachen Menge Wasser und fügt einige Tropfen rotes Blutlaugensalz (Kaliumferricyanid in 9 Wasser) bei, wodurch ein blauer Niederschlag hervorgerufen wird, solange noch Ferrosalz vorhanden ist. Indem man die Oxydation durch Zutröpfeln der erforderlichen Menge Salpetersäure vollendet, muss ein Überschuss der letzteren sorgfältig vermieden werden, da er durch Abdampfen nicht zu beseitigen ist, selbst wenn man das Sulfat zur Trockne eindampft. Man concentrirt hierauf die Flüssigkeit zur Syrupconsistenz und verdünnt sie wieder auf ungefähr 560 Teile, d. h. genau so weit, dass bei 15° ihr sp. Gew. zwischen 1.428 und 1.430 liegt. Schliesslich erwärmt man sie und setzt ihr abwechselnd möglichst kleine Mengen von Ferrosulfat oder von Salpetersäure zu, bis sich diese beiden Substanzen in der Auflösung nicht nachweisen lassen. Der Liquor enthält nunmehr sehr annähernd 10 pC Metall, entsprechend 35.7 pC Sulfat $(SO^4)^3 Fe^2$ oder 14.3 pC Oxyd $Fe^2 O^3$.

Eigenschaften. Die in der Kälte in dünner Schicht grünlich gelbe Färbung dieser Auflösung ist bei weitem geringer als die der Chloridlösung mit gleichem Metallgehalte. Einige Centimeter starke Flüssigkeitssäulen des Sulfates, besonders von oben betrachtet, erscheinen rötlich. Erwärmt man die Sulfatlösung zum Sieden, so nähert sich ihre Farbe völlig, auch in betreff der Intensität, derjenigen der *kalten* Ferrichloridlösung von gleicher Concentration; wird diese letztere erhitzt, so unterscheidet sie sich durch die nunmehr eintretende rote Farbe sehr auffallend. Enthält die Sulfatlösung in 200 Teilen nur noch 1 Teil Eisen, so gehört schon eine ungefähr

1 Decimeter mächtige Schicht dazu, um die gelbliche Färbung gewahr zu werden; doch ist dieses selbst bei viel grösserer Verdünnung noch möglich. Wenn die Flüssigkeit in 100 000 Teilen 1 Teil Metall enthält, so entzieht sich die Färbung der Beobachtung; lässt man sie jedoch bei 100° einige Minuten verweilen, so wird sie deutlich gelb, lässt aber nach einigen Stunden fast alles Eisen als Hydroxyd fallen. In der That zeigt sich das Ferrisulfat noch mehr zur Zersetzung geneigt als das Chlorid; mässig concentrirte Auflösungen geben beim Kochen Niederschläge von basischen Sulfaten, namentlich wenn man sie nach und nach mit Alkalien versetzt, die Wiederauflösung des gefällten Hydroxydes abwartet und dann erst erhitzt. So veranlasst auch der Zusatz von manchen Salzen in der Wärme eine Zersetzung des Ferrisulfates; es ist daher z. B. notwendig, die Auflösung des letzteren nur in der Kälte mit Jodkalium zusammenzustellen, wenn man nach § 153, S. 591 den Eisengehalt bestimmen will.

Die Farbe der oxydhaltigen Ferrisulfatlösung ist ebenso dunkelrot wie die der entsprechenden Oxychloridlösung; Chlorid und Sulfat verhalten sich überhaupt in ihren Auflösungen in den meisten Beziehungen gleich. Gummi und Eiweiss sind mit denselben so wenig mischbar, dass besonders Ferrisulfat diese beiden Körper sogar aus verdünnten Lösungen niederschlägt; auf dem Verhalten zu Eiweiss (Blutserum) beruht grösstenteils die chirurgische Anwendung der genannten Eisenpräparate.

Auf dem Wasserbade lassen sich geringere Mengen der Sulfatlösung wohl zur Trockne eindampfen, aber die amorphe, braungelbliche Salzmasse zerfliesst zu einem bräunlichen Syrup, wenn sie nicht mit äusserster Sorgfalt verschlossen aufbewahrt bleibt. Lässt man denselben über Schwefelsäure stehen, so scheiden sich daraus blau-grünliche Krystalle eines wasserhaltigen Salzes ab, vermutlich dem bei Copiapò, in der chilenischen Provinz Atacama, in kleinen Mengen vorkommenden, hexagonal krystallisirten *Coquimbit* $(SO^4)^3Fe^2 + 9OH^2$ entsprechend. Wasserfreies Pulver des Ferrisulfates erhält man

auch durch Vermischung seiner gesättigten Auflösung mit concentrirter Schwefelsäure. Durch Eintragen des entwässerten Eisenvitriols in siedende, concentrirte Schwefelsäure werden rhombische Schuppen und Octaëder des wasserfreien Sulfates gebildet.

Prüfung. (Vergl. auch Prüfung der Eisenchloridlösung Seite 591.) Die Auflösung muss sich auch nach der Concentration im Wasserbade klar mit Weingeist von 0.830 sp. Gew. mischen und darf sich bei kurzem Aufkochen nicht trüben, wie es der Fall wäre, wenn sie viel Oxyd enthielte; die eigentümliche Farbe der Sulfatlösung geht übrigens schon bei geringen Oxydmengen in rot über. Umgekehrt wird die Farbe der Ferrisulfatlösung durch Säuren sehr abgeschwächt, so dass das Aussehen des Präparates bereits einen Schluss in dieser Richtung gestattet; eine Schicht desselben, welche bei 5 cm Dicke im durchfallenden Lichte nicht deutlich grünlich-gelb ist, wird aller Wahrscheinlichkeit nach freie Säure enthalten. Richtig beschaffene Auflösung muss durch wenige Tropfen verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure auffallend blasser werden. Eine genauere Prüfung auf überschüssige Schwefelsäure ist durch quantitative Analyse zu erreichen.

Ferrosalz lässt sich durch Kaliumpermanganat nachweisen, dessen Farbe von angemessen verdünnter Ferrisulfatlösung nicht verändert wird. Die hier ebenfalls in Frage kommenden Oxydationsstufen des Stickstoffes lassen sich erkennen, indem man die Flüssigkeit mit Eisen schwach erwärmt und einen mit jodkaliumhaltigem Stärkekleister bestrichenen Papierstreifen, am besten in ein Trichterchen eingeschoben, darüber hält. Durch Untersalpetersäure oder Salpetersäure wird sogleich Jod abgeschieden und Jodstärke gebildet. Das Ferrisulfat wird hierbei teils in Ferrosulfat, teils in basisches Ferrisalz übergeführt, welches letztere sich in gelben Flocken ausscheidet; gleichzeitig entwickelt sich auch Wasserstoff. Etwas ansehnlichere Mengen Salpetersäure geben sich schon beim Aufkochen am Geruch oder durch die roten Dämpfe der Untersalpeter-

säure zu erkennen. Die letzten Spuren von Salpetersäure können durch Zusatz von Eisenvitriol beseitigt werden, wodurch aber eine entsprechende Menge basischen Sulfates in dem Präparate entsteht, welches allerdings kaum jemals zu beanstanden sein wird.

Schliesslich ist die Ferrisulfatlösung auch auf Chlor zu prüfen (§ 153, S. 593).

Geschichte. Eine Ferrisulfatlösung von 1.454 sp. Gew., erhalten durch Behandlung der Vitriollösung mit Salpetersäure und einer zur Bildung neutralen Ferrisulfates nicht ganz hinlänglichen Menge Schwefelsäure, ist 1857 von MONSEL als Haemostaticum und Adstringens eingeführt worden. Sie enthält basisches, ungefähr der Formel $2(SO^4)^5 Fe^8 H + Fe^2 (OH)^6$ entsprechendes Salz.

§ 157. Eisenammoniumalaun. — Ferrum sulfuricum oxydatum ammoniatum.

Darstellung. Man mischt 33 Teile Ammoniumsulfat, gelöst in 100 Teilen heissen Wassers, mit 280 Teilen Ferrisulfatlösung (1.429 sp. Gew.), enthaltend 100 Teile Sulfat, und stellt zur Krystallisation in die Kälte. Die Krystalle werden durch leichtes Abspritzen von Mutterlauge befreit, bei 20° bis 30° getrocknet und vor Verwitterung geschützt.

Zusammensetzung.	$SO^4(NH^4)^2$	132	13.7
	$(SO^4)^3 Fe^2$	400	41.5
	$24 OH^2$	432	44.8
	$(SO^4)^3 Fe^2 SO^4 (NH^4)^2 + 24 OH^2$	964	100.0

Eigenschaften. Wie andere Alaune (§ 164) bildet auch der vorliegende leicht grosse, häufig durch die Würfelflächen abgestumpfte Octaëder. Lässt man die Krystalle aus stark angesäuerter Auflösung anschiessen, so sind sie klar und von schöner Amethystfarbe, welche nicht mehr bemerklich ist, wenn kleinere Krystalle in einer Lösung entstehen, die keine überschüssige Säure enthält. In dieser Flüssigkeit ist Ferrisulfat anzunehmen, durch dessen gelbgrünliche Farbe die

Amethystfarbe des Alauns aufgehoben wird, oder sich doch nur an grösseren Krystallen bemerklich macht. In betreff des sp. Gew. kommt der Eisenalaun mit dem gewöhnlichen Alaune überein, löst sich aber schon im dreifachen Gewichte Wasser von 15° auf. Die anfangs braungelbe, dann rötliche Farbe der Auflösung deutet auf den Zerfall dieses Alauns, und in der That scheidet sich basisches Ferrisulfat ab, sobald man z. B. 500 Teile kaltes Wasser zur Auflösung nimmt. Weit rascher wird der Eisenalaun zersetzt, wenn man seine Lösung in 60 Teilen Wasser oder mehr aufkocht oder auch nur die Krystalle selbst in geschlossenem Rohre auf das Wasserbad legt. Obschon sie hierbei unlösliches, gelbbraunes, basisches Salz liefern, so vertragen sie aus concentrirter Auflösung, besonders nach Zusatz von etwas Schwefelsäure, das Umkrystallisiren sehr wohl, was bei dem Kaliumeisenalaun nicht der Fall ist. Die Auflösungen der Eisenalaune werden durch Schwefelsäure und Salpetersäure beinahe entfärbt; tropft man zu der concentrirten reinen Auflösung des Eisenalauns vorsichtig ätzendes Alkali, so löst sich das anfangs ausgeschiedene Ferrihydroxyd mit roter Farbe wieder auf.

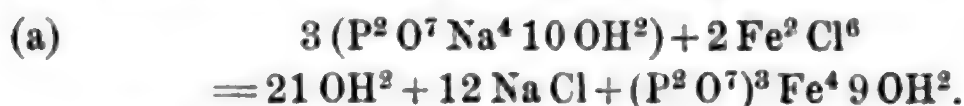
Der Geschmack der Eisenalaunlösung ist sehr herbe, ähnlich dem des Aluminiumalauns.

Prüfung. Die Aluminiumalaune können dem Eisenalaun sehr leicht beigemischt werden; aus letzterem wird mit Natriumhydroxyd das Eisen gefällt und das Filtrat mit Salmiak auf Thonerde geprüft. Der Eisenalaun des Kaliums ist schwer, der entsprechende Natriumalaun gar nicht darstellbar, daher keiner der beiden im Eisenammoniumalaun zu erwarten; immerhin ist mit Rücksicht auf den gewöhnlichen Alaun auch auf Kalium zu prüfen.

§ 158. Ferrinatrium-Pyrophosphat. — Ferrum pyrophosphoricum natronatum. Natrium pyrophosphoricum ferratum.

Bildung. Tropft man zu Natriumpyrophosphat, das in

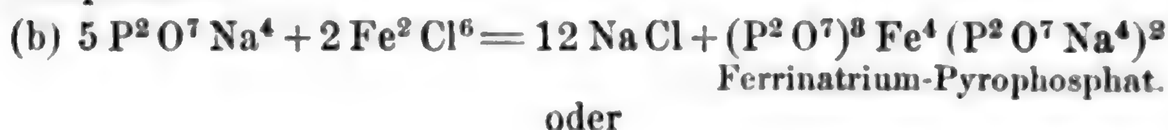
20 Teilen Wasser gelöst ist, verdünnte Eisenchloridlösung, so fällt amorphes, weisses Ferripyrophosphat nieder:



(a) $3\,(P^2O^7Na^4\,10\,OH^2) + 2\,Fe^2Cl^6$
$= 21\,OH^2 + 12\,NaCl + (P^2O^7)^3Fe^4\,9\,OH^2$.

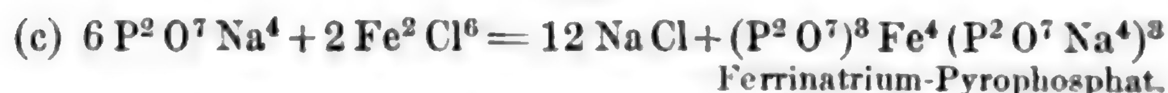
Der Niederschlag, welcher, an der Luft getrocknet, über 30 pC Wasser enthält, wird von Natriumpyrophosphat, auch von Eisenchlorid und von Ammoniak aufgelöst; setzt man der erstern Auflösung Weingeist zu, so fällt die gewünschte Verbindung von Ferri-Pyrophosphat mit Natrium-Pyrophosphat heraus.

Darstellung. Es ist nicht nötig, übrigens auch kaum ausführbar, das nach (a) zu gewinnende, äusserst schwierig auszuwaschende Pyrophosphat (vergl. bei dem folgenden Präparate) erst abzuscheiden, um es wieder in Lösung zu bringen, sondern die letztere lässt sich sogleich erhalten, indem man die beiden Salze in Verhältnissen mischt, welche den folgenden Gleichungen entsprechen:



(b) $5\,P^2O^7Na^4 + 2\,Fe^2Cl^6 = 12\,NaCl + (P^2O^7)^3Fe^4(P^2O^7Na^4)^2$
Ferrinatrium-Pyrophosphat.

oder



(c) $6\,P^2O^7Na^4 + 2\,Fe^2Cl^6 = 12\,NaCl + (P^2O^7)^3Fe^4(P^2O^7Na^4)^3$
Ferrinatrium-Pyrophosphat.

Nach (b) erfolgt die vollständige Klärung erst nach einigen Tagen; es ist förderlicher, nach (c) zu arbeiten.

Hiernach sind zu nehmen 6.446 = 2676 Teile Natriumpyrophosphat (§ 74) und 2.325 = 650 Ferrichlorid, welche letztere in 2240 Teilen der Auflösung (§ 153) vorhanden sind. Man löst z. B. 29 Teile des Natriumsalzes in 250 Teilen warmem Wasser auf und filtrirt die abgekühlte Flüssigkeit in 120 Teile Wasser, welchen man 18 Teile Eisenchloridlösung beigemischt hat. Der weisse Niederschlag verschwindet nach einigen Stunden, wenn man ihn gelegentlich in der Flüssigkeit bei 15 bis 20° umrührt. Aus der klaren, blassgrünlichen Flüssigkeit beginnt das Doppel-Pyrophosphat sich des Kochsalzes wegen alsbald abzuscheiden, wenn man dieselbe nur etwas erwärmt. Man kann allerdings die Flüssigkeit ein-

dampfen und dem stark concentrirten Rückstande das Kochsalz vermittelst Weingeist von 0.960 sp. Gew. entziehen; es gelingt aber besser, die Auflösung des Doppelpyrophosphates in Weingeist von 0.815 sp. Gew. zu filtriren, dessen Volum die Hälfte des Volums der Lösung beträgt. Das Präparat fällt in weissen Flocken nieder und das Kochsalz bleibt aufgelöst. Den amorphen Absatz bringt man auf ein Filtrum, lässt ihn abtropfen und wäscht ihn mit Weingeist aus, den man durch das doppelte Volum Wasser zum sp. Gew. 0.960 verdünnt hat. Nachdem das Chlornatrium aus dem Filtrate verschwunden ist, trocknet man den Niederschlag an der Luft, zuletzt bei höchstens 60°. Durch Dialyse kann das Ferrinatrium-Pyrophosphat nicht vom Kochsalze getrennt werden; beide Salze gehen durch das Pergamentpapier.

Die zu diesem Präparate bestimmte Ferrichloridlösung darf nicht freie Salzsäure enthalten, indem dadurch die Umwandlung der Pyrophosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure herbeigeführt und unlösliches Ferriphosphat gebildet würde. Um dieses zu vermeiden, ist die Darstellung des Ferrinatrium-Pyrophosphates in der Kälte vorzunehmen.

Nach anderen Vorschriften soll weit mehr Natriumpyrophosphat genommen werden, als der Gleichung (c) entspricht; dem durch Weingeist gefällten Niederschlage mischt sich alsdann der Überschuss des Natriumsalzes bei.

Da es bei diesem Präparate auf den Gehalt an Eisenpyrophosphat ankommt, so verdient nach (c) dargestelltes Pyrophosphat den Vorzug.

Zusammensetzung des zuletzt bei 100° getrockneten Präparates:

$6\,P^2O^7$	1044	73.5 (für P^2O^7 und Na zusammen)
$12\,Na$	276	
$4\,Fe$	224	12.5
$14\,OH^2$	252	14.0
$(P^2O^7)^3Fe^4(P^2O^7)^3Na^{12} + 14\,OH^2$	1796	100.0

Eigenschaften. Der nach (c) mit Weingeist erhaltene schleimige Niederschlag trocknet zunächst zu einer weichen, opalartigen Masse aus, welche endlich in schwach gelbliche,

rissige, gummiähnliche, eckige Klümpchen zerfällt. Bei einer 60° nicht überschreitenden Temperatur getrocknet, lösen sie sich in 20 Teilen Wasser von 15° sehr langsam zu einer geschmacklosen, neutralen oder nur schwach sauer reagirenden Flüssigkeit von grünlicher, in der Wärme deutlich hervortretender Farbe; aber in höherer Temperatur getrocknetes Präparat löst sich selbst in einer Auflösung von Natriumpyrophosphat nicht oder nur noch sehr langsam. Erhitzt man das lufttrockene Ferrinatrium-Pyrophosphat über der einfachen Gaslampe in einer Platinschale, so bläht es sich ruhig auf, gibt Wasser ab, nimmt gelbrote Farbe an und sintert zuletzt zu einer nach dem Erkalten weissen, krystallinischen Masse zusammen, die sich in Wasser nicht mehr löst. Schmilzt man dieselbe vor dem Gebläse, bis sie dünnflüssig wird, so erhält man nach dem Erkalten ein braunviolettes Glas von Eisenpyrophosphat, bedeckt mit weissen Krystallen von Natriumpyrophosphat. Eisenpyrophosphat allein schmilzt weit leichter und liefert beim Glühen in der einfachen Gasflamme eine nach dem Erkalten leberbraune, amorphe Masse, welche, im Gebläse geschmolzen, rotgelbe, in der Kälte violette Farbe annimmt.

Die Auflösung des lufttrockenen Ferrinatrium-Pyrophosphates, wie auch schon die nach Gleichung (c) gemischte Flüssigkeit, verhält sich in mehrfacher Hinsicht abweichend von anderen Ferrisalzen, z. B. vom Eisenchlorid oder Sulfat. Setzt man der Auflösung jenes Präparates alkalische Carbonate oder ätzendes Ammoniak zu, so färbt sie sich, namentlich in der Wärme, rötlich, aber ohne Trübung, doch bleibt die Färbung aus, wenn man Monocarbonate (§ 76) nimmt. Kaliumferrocyanid erzeugt erst dann einen Niederschlag, wenn man Salzsäure oder Schwefelsäure zugibt, und Kaliumsulfocyanat ruft ebenfalls erst in angesäuerter Lösung des Präparates die rote Farbe hervor. Die Reaction des Natriumthiosulfates bei Zusatz von Ferrisalzen (§ 71, S. 261) bleibt hingegen auch nach dem Ansäuern aus, wenn das Thiosulfat mit der Ferrinatrium-Pyrophosphatlösung gemischt wird. Durch die Hyd-

roxyde des Kaliums, Natriums, Baryums und Calciums wird Eisenhydroxyd gefällt. Manche sehr reichlich lösliche Salze veranlassen sogleich oder bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen, die Ausfällung von Eisenpyrophosphat, so z. B. Chlornatrium, Jodkalium, Chlorammonium, Natriumthiosulfat, nicht aber die Alkalisulfate oder Acetate.

Die Ausfällung erfolgt auch auf Zusatz von Chloralhydrat und concentrirten Säuren, Phosphorsäure und Oxalsäure ausgenommen; beim Erwärmen löst sich der Niederschlag erst, wenn viel Säure zugegeben wird, gar nicht jedoch, wenn Essigsäure oder Weinsäure genommen werden. Digerirt man die Auflösung des Ferrinatrium-Pyrophosphates mit gepulvertem Zink und Eisen, so tritt keine Reduction zu Ferrosalz ein. Mit Gerbsäure gibt die Auflösung des Präparates einen schön violetten Niederschlag wie Ferrichloridauflösung, welcher man ausser Gerbsäure auch Natriumacetat beigefügt hatte. Schwefelammonium färbt die Lösung erst grün, Schwefelwasserstoff braun, dann wird durch beide Reagentien Schwefeleisen gefällt.

Prüfung. Das feste Präparat muss mit 20 Teilen Wasser von 15 bis 25°, wenn auch sehr langsam, eine klare, neutrale oder schwach alkalische Lösung geben, welche durch 20 Teile Weingeist von 0.830 sp. Gew. stark gefällt wird. Der Gewichtsverlust, welchen das Doppel-Pyrophosphat bei mässiger Glühhitze erleidet, soll unter 20 pC bleiben. Aus dem Rückstande, den man in siedender Salzsäure löst, kann das Eisen auf volumetrischem Wege bestimmt werden. Chlornatrium darf nur in geringer Menge, Sulfate gar nicht vorhanden sein.

Geschichte. PERSOZ entdeckte 1847, dass das Ferropyrophosphat sich in Natriumpyrophosphat auflöst; FLEITMANN und HENNEBERG stellten 1848 das Doppelsalz durch Fällung mit Alcohol dar, LERAS führte 1849 die Auflösung in die Praxis ein. SPILLER zeigte 1857, dass die Alkalisalze der Citronsäure in hohem Grade lösend auf sonst unlösliche Orthophosphate wirken, ROBIQUET verwertete 1858 diese Eigenschaft des Ammoniumcitrates mit Bezug auf das Ferrinatrium-Pyrophosphat.

§ 159. Ferripyrophosphat mit Ammoniumcitrat. — Ferrum pyrophosphoricum cum ammonio citrico.

Bildung. Die Auflösung der Citrate der Alkalimetalle und besonders diejenigen des Ammoniums besitzen die Eigenschaft, Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, welche von Wasser nicht gelöst werden, klar aufzunehmen. In einer Auflösung des Ferrinatrium-Pyrophosphates z. B. wird dieses durch Citronsäure langsam in der Kälte, rasch in der Wärme niedergeschlagen, aber eine sehr geringe, zur Neutralisation nicht genügende Menge Ammoniak reicht hin, um eine klare, grünlich gelbe Lösung zu liefern. Durch Abdampfen derartiger Flüssigkeiten kann man amorphe, in Wasser wieder lösliche Schuppen erhalten.

Geht man von dem in § 158 nach (a) entstehenden Pyrophosphat aus, so läge es nahe, dasselbe z. B. mit 4 Mol. neutralem Ammoniumcitrat $C^6H^8O^7(NH^3)^3$ zusammenzubringen, also 29 Teile Natriumpyrophosphat mit 36 Teilen Ferrichloridlösung oder Ferrisulfatlösung (§ 156) zu fällen, dem ausgewaschenen Niederschlage 18 Teile Citronsäure zuzugeben und die Auflösung durch Sättigung mit Ammoniak zu bewirken. Aber man erhält auch so nicht eine etwa durch Krystallform bestimmt als chemische Verbindung characterisirte Substanz, sondern höchstens in der langsam verdunstenden Mischung anschiessende Krystalldrusen, vermutlich von Ammoniumcitrat. Die betreffenden Präparate sind als Gemenge zu betrachten und daher nach den gegebenen Vorschriften zu bereiten. Diese pflegen das Eisenpyrophosphat beträchtlich vorwalten zu lassen.

Eigenschaften. Die nach dem Eindampfen erhaltenen durchsichtigen, grünlich gelben Schuppen geben mit warmem Wasser eine bräunliche, neutrale oder schwach saure Flüssigkeit von geringem, fast süsslichem Geschmacke, welche sich zu Reagentien in betreff ihres Eisengehaltes dem Ferrinatrium-Pyrophosphat gleich zeigt. Sie wird nicht durch die dort (§ 158) erwähnten Salze gefällt, wohl aber durch Weingeist und Säuren. Je nach dem Verfahren beim Trocknen und

bei der Aufbewahrung wechselt der Wassergehalt des Präparates. Dem Lichte ausgesetzt wird es infolge der Bildung von Ferrosalz oberflächlich misfarbig; die verdünnte, mit einem Tropfen Salzsäure versetzte Auflösung wird dann durch Kaliumferricyanid gefällt.

Prüfung. Im allgemeinen wie die des vorigen Präparates. Die Abwesenheit von Ferrosalz geht daraus hervor, dass die mit Salzsäure angesäuerte Auflösung durch Ferridcyankalium nicht gefällt wird. Schlägt man daraus das Eisen durch Schwefelammonium nieder und verwandelt das Schwefeleisen in Hydroxyd, so sollen beim Glühen 20 bis 24 pC Ferrioxyd erhalten werden. Ein sehr geringer Gehalt an Chlornatrium ist kaum zu beanstanden; versucht man, es bei der Darstellung aus dem Ferripyrophosphat vollständig wegzuwaschen, so geht auch letzteres in trüber Lösung durch das Filter.

Geschichte. Siehe Seite 609.

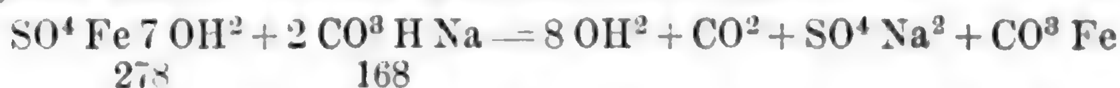
§ 160. Ferrocarbonat. Eisencarbonat. — Ferrum carbonicum.

Vorkommen. Bildung. Der *Eisenspat* oder *Spateisenstein* CO^3Fe findet sich häufig in grossen Rhomboëdern von durchschnittlich 3.8 sp. Gew., welche seltener vollkommen rein, sondern gewöhnlich von den dem gleichen Krystallsysteme angehörigen Carbonaten des Mangans, Magnesiums und Calciums begleitet sind. Grössere krystallinische oder nierenförmige Massen von Eisencarbonat geben die vorzüglichsten Eisenerze ab. Das natürliche Eisencarbonat ist meist grau, bräunlich, selbst schwarz oder infolge der Oxydation gelbrot, doch im Innern oft rein weiss. Durch atmosphärische Einflüsse entstehen aus dem Ferrocarbonat allmählich braune oder rotbraune Hydroxyde, nur höchst ausnahmsweise wird auch weisses, erdiges Hydrat $CO^3Fe + OH^2$ getroffen. In kohlensäurereichem Wasser ist das Ferrocarbonat nicht unerheblich löslich und findet sich in dieser Form in vielen Mineralquellen, deren Gehalt immerhin nicht 1 Teil in 1000 erreicht.

Im auffallenden Gegensatze zu dem Eisenspate ist das unter gewöhnlichen Umständen künstlich darzustellende Carbonat amorph und sehr wenig beständig. — Wenn man Ferrochlorid (§ 151) mit Calciumcarbonat oder Ferrosulfat mit Mononatriumcarbonat in geschlossenen Röhren auf 200° erhitzt, so bilden sich microscopische Rhomboëder des Carbonates, welche mehr die Eigenschaften des in der Natur vorkommenden Carbonates darbieten.

Darstellung. Aus der Auflösung von Ferrosalzen fallen auf Zusatz von alkalischen Carbonaten weisse Flocken von wasserhaltigem Ferrocarbonat nieder, welche sofort misfarbig grünlich, dann gelbbraun werden, indem sie Sauerstoff aufnehmen und Kohlensäure abgeben. Sammelt man den Niederschlag noch so rasch und lässt ihn an der Luft freiwillig trocknen, so ist er doch immer nur ein Gemenge von Ferrihydroxyd und Ferrocarbonat.

Bei Ausschluss des Sauerstoffes dargestelltes Ferrocarbonat verglimmt an der Luft zu Oxyd und der Eisenspat ist, selbst höchst fein gepulvert, in Säuren so langsam löslich, dass er sich zum Medicament nicht eignet. Trotzdem führen die Pharmacopöen noch das Carbonat auf, obwohl es der Natur der Sache nach keineswegs reines Eisencarbonat sein kann. Einen solchen Niederschlag erhält man z. B. durch Fällung von 5 Teilen Eisenvitriol, welche in 20 Teilen heissen Wassers gelöst sind, vermittelst Mononatriumcarbonat:



$$\underset{278}{SO^4\,Fe\,7\,OH^2} + \underset{168}{2\,CO^3\,H\,Na} = 8\,OH^2 + CO^2 + SO^4\,Na^2 + CO^3\,Fe$$

Auf 5 Teile Vitriol sind hiernach 3 Teile Carbonat erforderlich. Durch eine rehr reichliche Kohlensäureentwickelung beim Vermischen der Vitriollösung und des Carbonates wird der Sauerstoff verdrängt und zunächst wenigstens die Oxydation des Niederschlages eingeschränkt. Man nimmt daher ungefähr 3.5 Teile des Natriumcarbonates, welche in 50 Teilen Wasser aufzulösen sind, das man nur auf 50° erwärmt, um eben die Auflösung zu befördern, ohne merklich Kohlendioxyd auszutreiben.

Der Niederschlag wird möglichst rasch mit heissem Wasser ausgewaschen, wobei man auf vollständige Beseitigung des Natriumsulfates verzichten muss, wenn nicht alles Ferrosalz in Hydroxyd übergehen soll. Am besten erreicht man den Zweck, wenn man die Flüssigkeit einige Male abgiesst, den Niederschlag mit frisch ausgekochtem, heissem Wasser anrührt und ihn endlich auf das Filtrum oder Colatorium nimmt, sobald es angeht, denselben alsdann presst und bei 50° bis 60° trocknet. Wie bei Jodeisen, § 154, ist auch hier ein Zuckerzusatz empfehlenswert. Bei Jodeisen, wo es sich zunächst um eine Auflösung dieses letztern Salzes handelt, ist Milchzucker vorzuziehen, da er leichter einzutrocknen ist; bei Eisencarbonat, welches schon in fester Form, wenn auch als Brei vorliegt, dient ein Zusatz von Rohrzucker, weil er sofort mit dem Wasser, das dem Niederschlage anhaftet, einen Syrup bildet, welcher Schutz gegen Luftzutritt gewährt.

5 Teile Eisenvitriol geben 2.08 Teile Ferrocarbonat: mischt man dem Niederschlage 1 Teil Milchzucker und 3 Teile Rohrzucker zu, so würden 100 Teile trockenes Präparat 33 Teile Carbonat enthalten müssen, was in Wirklichkeit aus den angedeuteten Gründen bei weitem nicht der Fall sein kann. Der Metallgehalt beläuft sich nahezu auf 10 pC.

Prüfung. Eisencarbonat, in der obigen Art mit aller Sorgfalt frisch dargestellt, ist ein grünlich graues Pulver von geringem Geschmacke, das jedoch selbst bei gutem Verschlusse mehr und mehr, wenigstens in den äussern Schichten, braune Farbe annimmt. Mit Wasser angerührt, muss es auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure unter lebhaftem Brausen eine gelbliche Lösung geben, welche mit Ammoniak einen grünlichen oder schwärzlichen, jedenfalls nicht rotbraunen Niederschlag liefern soll. Andere Schwermetalle als Eisen dürfen in der Lösung nicht vorhanden sein. Schlägt man letzteres mit Schwefelammonium nieder und dampft das Filtrat ein, so muss sich darin Rohrzucker und Milchzucker nachweisen lassen. An Wasser gibt das Präparat ausserdem Spuren von Sulfat und Carbonat des Eisens ab, soll aber nicht Natriumcarbonat ent-

halten. Zur Beurteilung desselben kann man seinen Kohlensäuregehalt bestimmen. 33 Teile CO^3Fe liefern 12.5 Teile CO^2; enthielte das Präparat ausser Zucker nur Ferrocarbonat, so müssten 100 Teile desselben jene Menge Kohlendioxyd entwickeln. Je mehr die Resultate sich dieser Zahl nähern, desto besser. Doch ist nicht zu vergessen, dass dem Eisenoxyd, obwohl ein Ferricarbonat nicht darstellbar ist, ebenfalls die Fähigkeit zukommt, etwas Kohlensäure zurückzuhalten, so dass das Kohlendioxyd, strenge genommen, nur annähernd der Menge des Ferrocarbonates entspricht. Das gleiche gilt in betreff des Metallgehaltes. Um diesen zu ermitteln, verkohlt man 1 g des Präparates in gelindester Hitze, nötigenfalls unter vorsichtigem Zusatze von wenig Ammoniumnitrat. Der Rückstand wird mit Salzsäure (1.124) ausgekocht und auf seinen Gehalt an Ferrochlorid geprüft. Wird dergleichen durch Kaliumferricyanid angezeigt, so gibt man Brom zu, um das erstere in Ferrichlorid überzuführen, worauf man durch Ammoniak bei Siedehitze $Fe^2(OH)^6$ niederschlägt, welches man nach dem Auswaschen trocknet, glüht und wägt oder aber in Salzsäure gelöst nach § 153, S. 591 volumetrisch bestimmt.

Glüht man Ferrum carbonicum saccharatum mit der Hälfte seines Gewichtes Zinkstaub (§ 22, S. 77), den man genau zugemischt hatte, so wird das Eisen metallisch abgeschieden und gelangt als Ferrosulfat in Lösung, wenn man die verkohlte Masse mit Schwefelsäure (1.2 sp. Gew.) gelinde erwärmt. Im Filtrate wird das Eisen nach § 103, S. 402 titrirt. — Sollte der Zinkstaub Eisen enthalten, so muss dieses vorher bestimmt werden.

Geschichte. Ferrum carbonicum saccharatum ist 1835 von Becker eingeführt worden, doch waren schon etwas früher die Pillen von Blaud und Vallet im Gebrauche.

XXII. Mangansalze.

§ 161. Manganosulfat. Schwefelsaures Manganoxydul. Manganum sulfuricum oxydulatum.

Darstellung. Man durchfeuchtet Braunstein (§ 34) mit der angemessenen Menge Schwefelsäure von 1.83 sp. Gew. und erhitzt das teigförmige Gemenge in einem Tiegel allmählich zur Rotglut, wobei die selten fehlenden Eisensulfate, nicht aber das Manganosulfat zersetzt werden. Wenn man die erkaltete Masse mit Wasser auslaugt, so entsteht daher eine wenig gefärbte Lösung, welche beim Eindampfen Krystalle von Manganosulfat liefert. Zwischen 30° und 20° erhält man die Krystalle a., von 20° bis 7° schiesst das Salz b. und unter der Temperatur von 6° das Sulfat c. an. Dem Salze a. mischen sich auch wohl Krusten der Verbindung $SO^4Mn + 2OH^2$ bei. Entwässertes Manganosulfat nimmt an der Luft $3OH^2$ auf.

Zusammensetzung des Salzes a.

SO^4	96	67.7 (SO⁴ + Mn)
Mn	55	
$4OH^2$	72	32.3
$SO^4Mn + 4OH^2$	223	100.0

b.

SO^4Mn	151	62.65
$5OH^2$	90	37.35
$SO^4Mn + 5OH^2$	241	100.00

c.

SO^4Mn	151	54.5
$7OH^2$	126	45.5
$SO^4Mn + 7OH^2$	277	100.0

Eigenschaften. Das Salz a. bildet grosse Säulen des tetragonalen Systems, b. tritt in den Formen des Kupfervitriols (§ 129) auf und das Manganosulfat c. stimmt in krystallographischer Hinsicht mit dem Ferrosulfat überein.

Das Salz a. ist luftbeständig und verliert über Schwefelsäure im Vacuum 1 Mol. Wasser, welches auch durch siedenden absoluten Alcohol weggenommen werden kann. In der Glühhitze gibt dieses Sulfat alles Wasser ab, ohne zu schmelzen; auch in geschlossenem Rohre verflüssigt es sich nicht.

Das Salz b. geht leicht in a. über und noch weniger beständig ist das Sulfat c, welches sich bei 20° zum Teil verflüssigt und in das Salz $SO^4Mn\,2\,OH^2$ verwandelt. Endlich kann auch durch anhaltendes Kochen der Auflösung wasserreicherer Manganosulfate das amorphe Salz SO^4MnOH^2 dargestellt werden.

Das Salz a. tritt gewöhnlich mit blassroter Farbe, bisweilen aber auch farblos auf; der Grund dieser Verschiedenheit ist nicht bekannt. Die anderen Manganosulfate sind nicht oder nur sehr wenig gefärbt. Die Färbung der Auflösungen tritt bei Siedehitze nicht deutlicher hervor.

SO^4Mn kann sich daher in sechs verschiedenen Verhältnissen mit Wasser verbinden; das gewöhnlich vorkommende Salz ist das Sulfat a. 5 Teile desselben geben mit 4 Teilen Wasser von 15° eine blassrötliche oder farblose, Lackmuspapier nicht verändernde Lösung von bitterem, widerlich salzigem Geschmacke. Eine bei Siedehitze gesättigte Lösung lässt bei weiterem Kochen das Salz $SO^4Mn\,OH^2$ fallen, welches sich in der Kälte wieder auflöst, indem es sich ohne Zweifel wieder mehr Wasser aneignet. Im Gegensatze zu dem Eisenvitriole entsteht hierbei kein Manganisulfat, wohl aber geht das weisse Manganohydroxyd $Mn(OH)^2$, welches durch ätzende Alkalien aus der Manganosulfatlösung ausgeschieden wird, an der Luft sehr bald in braunes Manganihydroxyd $Mn^2(OH)^6$ über. Bromwasser bewirkt in jener Auflösung keine sichtbare Veränderung; sowie man aber Calciumcarbonat oder Alkalien zugibt, so scheidet sich das Mangan in Form schwarzer Flocken des schon § 34, S. 114 erwähnten Hyperoxydhydrates $Mn\,O^2\,OH^2$ ab. Diese mischen sich auch sofort dem braunen Bleihyperoxyd bei, welches man mit der Manganlösung schüttelt.

Schmilzt man das Manganosulfat am Platindrahte mit Soda und einer Spur Salpeter zusammen, so erhält man in der Oxydationsflamme eine durch Alkalimanganat grün gefärbte Perle, welche, mit Essigsäure befeuchtet, rotes Permanganat (§ 34, S. 116) liefert und in der Reductionsflamme entfärbt wird.

Prüfung. Die Auflösung des Manganosulfates (1 in 19 Wasser) darf durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden, muss aber alsdann auf Zusatz von Kalkwasser einen blassrötlichen Niederschlag von MnS geben, welcher von Essigsäure aufgelöst wird. Die Bestimmung des in der Glühhitze auszutreibenden Wassers gibt darüber Aufschluss, ob das Salz a. vorliege und nicht eines der anderen Sulfate des Mangans. — Wenn man das Mangan vermittelst Bromwasser und Kreide oder durch Bleihyperoxyd abscheidet, so kann das (nach wiederholter Behandlung manganfreie) Filtrat weiter geprüft werden.

XXIII. Aluminiumsalze.

§ 162. Aluminiumacetat. Essigsaure Thonerde.

Darstellung. 30 Teile Aluminiumsulfat, gelöst in 80 Teilen Wasser, werden mit 36 Teilen Essigsäure von 1.041 sp. Gew. versetzt und allmählich 13 Teile Calciumcarbonat, welche man mit 20 Teilen Wasser anreibt, eingerührt. Nach einem Tage wird die Flüssigkeit von dem Gypsbrei abgegossen und abgepresst. Das farblose Filtrat zeigt ein sp. Gew. von 1.044 bis 1.046 und dient ohne weiteres als *Liquor aluminii acetici* zu chirurgischen Zwecken. Der Liquor enthält 7.5 bis 8 pC des basischen Acetates $(C^2H^3O^2)^4Al^2(OH)^2$, welches sich durch vorsichtiges Abdampfen in krystallinischen Krusten erhalten lässt. Löst man 15 Teile des letzteren in 81 Teilen Wasser und 4 Teilen Essigsäure, so erhält man eine mit jenem Liquor gleichwertige Flüssigkeit.

Eigenschaften der Auflösung. Sie riecht schwach nach Essigsäure, schmeckt erst süsslich und sauer, dann schrumpfend und rötet Lackmus, nicht aber Tropaeolin, auch wird in der Auflösung des Natriumthiosulfates durch das Aluminiumacetat

keine Trübung hervorgerufen. Beim Kochen schäumt die Flüssigkeit stark, ohne dass ein Niederschlag entsteht.

Hingegen verträgt die Acetatlösung nicht die Erwärmung mit Salzen verschiedenster Art. Geringe Mengen z. B. von Natriumchlorid, Natriumacetat, Kaliumsulfat, Kupfersulfat, Eisensulfat, Manganosulfat und anderen Salzen führen beim Aufkochen eine gallertige Ausscheidung von Aluminiumhydroxyd oder basischen Salzen herbei, welche in der Kälte wieder verschwindet. Erwärmt man 1 Centigr. Kupfersulfat mit 10 g der Acetatlösung bis beinahe zum Sieden, so verdickt sich die Flüssigkeit so sehr, dass man das Reagirrohr umwenden kann, ohne etwas zu verlieren. Nach dem Erkalten verflüssigt sich der Inhalt des letzteren wieder klar.

Durch die Hydroxyde des Kaliums und Natriums wird aus der Acetatlösung $Al^2(OH)^6$ gefällt, von einem Überschusse der ersteren aber wieder gelöst, während der durch Ammoniak entstandene Niederschlag sich nicht auflöst.

Das Aluminiumacetat vermag frisch gefälltes Hydroxyd aufzulösen; wird diese Flüssigkeit auf den Dialysator gebracht, so kann man eine dem Eisenhydroxyd (§ 32, S. 108) entsprechende Auflösung von $Al^2(OH)^6$ in Wasser erhalten.

Setzt man der Acetatlösung Normalnatron zu, so reagirt dieses erst dann auf Phenolphtaleïn, wenn alle Essigsäure an Natrium gebunden ist. Man kann also, von dieser Thatsache ausgehend, den Gehalt des Liquor an Acetat volumetrisch bestimmen. Wenn derselbe mit Tropaeolin (§ 49, S. 185) gelb gefärbt wird, so kann man Normalschwefelsäure zufliessen lassen, ohne dass zunächst eine Rötung erfolgt; diese tritt erst ein, nachdem alle Essigsäure verdrängt ist. Ein Überschuss von Schwefelsäure ruft die Rotfärbung hervor, doch ist der Farbenübergang nicht scharf genug, um eine genaue volumetrische Bestimmung zu gestatten.

Die Auflösung des Aluminiumacetates lässt sich durch vorsichtiges Eindampfen in Form von durchscheinenden, leicht zerreiblichen *Krusten* erhalten, welche oberflächlich verwittern und auch unter dem Microscop nur zweifelhafte Anzeichen von

Krystallisation darbieten. Solche Krusten lösen sich, namentlich unter Zusatz von Essigsäure grösstenteils in Wasser von 15° auf, aber die klar abgegossene Auflösung erstarrt beim Erhitzen zur Gallerte. Über Schwefelsäure verliert das feste Aluminiumacetat bis 33 pC; geglüht hinterlässt es 71.6 pC nicht leicht weiss zu brennende Thonerde. Wird die Acetatlösung rasch zur Trockne gebracht, so löst sich der Rückstand in Wasser nicht wieder auf, obwohl er noch Essigsäure enthält; man kann selbst durch weiteren Zusatz von Essigsäure nicht viel nachhelfen. — Das feste Aluminiumacetat verflüssigt sich nicht, wenn man es im geschlossenen Rohre erhitzt.

Prüfung. Zur Vervollständigung der eben erwähnten Untersuchung kann man durch Ammoniak aus dem Liquor Aluminiumhydroxyd ausfällen und es nach dem Auswaschen glühen; das zurückbleibende Oxyd Al^2O^3 muss mindestens 0.25 g betragen, wenn 10 g Liquor genommen werden. Mit dem doppelten Volum Alcohol oder mehr darf derselbe keinen Niederschlag, sondern nur die schwache, durch seinen geringen Gypsgehalt bedingte Trübung geben. Durch Schwefelwasserstoff entsteht in der Auflösung keine Veränderung.

Geschichte. Liquor aluminii acetii von der angegebenen Concentration ist seit 1879 in die chirurgische Praxis eingeführt worden.

§ 163. Aluminiumsulfat. Schwefelsaure Thonerde. — Aluminium sulfuricum.

Vorkommen. Unter den bei Alaun § 164, S. 622 angedeuteten Bedingungen bilden sich in der Natur Sulfate des Aluminiums, in reichlicher Menge besonders die dort genannten. Noch andere derartige, basische Salze lassen sich künstlich gewinnen, indem man z. B. Alaun oder normales Aluminiumsulfat in einer Platinschale mit Zink in Berührung bringt, wobei letzteres sich einen Teil der Schwefelsäure aneignet.

Darstellung. Man erhitzt Aluminiumsilicate (Thon) mit concentrirter Schwefelsäure in bleiernen Kesseln und dampft die klar abgezogene Flüssigkeit ein. Statt des Thones können auch Beauxit (§ 35, S. 120) oder Kryolith (Seite 624) verarbeitet werden. Sehr rein lässt sich das Salz durch Auflösen des in anderer Weise gewonnenen Hydroxyds (§ 35, S. 120) in Schwefelsäure erhalten. — Häufig wird die Auflösung des Sulfates soweit eingedampft, dass sie beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Diese Masse, unter dem Namen *concentrirter Alaun* im Handel, enthält oft freie Schwefelsäure, Natriumalaun, Kaliumalaun, Eisen, auch wohl mehr als 48.6 pC Wasser.

Zusammensetzung.	$3\,SO^4$	288	54.3
	$2\,Al$	54	
	$16\,OH^2$	288	45.7
		630	100.0

Nicht völlig reines Salz pflegt mehr Wasser zu enthalten.

Eigenschaften. Wenn man Aluminiumhydroxyd mit Schwefelsäure zusammenstellt, so bilden sich langsam octaëdrische Krystalle, sonst aber krystallisirt das normale Aluminiumsulfat meist in rhombischen Tafeln oder Nadeln. Den „concentrirten Alaun“ fabricirt man in Form von porzellanartigen Tafeln.

Das normale Aluminiumsulfat ist luftbeständig, von herbem, saurem Geschmacke; es gibt mit seinem gleichen Gewichte Wasser eine Lösung, welche Lackmus rötet, Tropaeolin (§ 49, S. 185) aber bei Abwesenheit freier Schwefelsäure nicht rötet. Doch vermag das Aluminiumsulfat durch Alkalien gerötetes Phenolphtaleïn-Papier zu entfärben. (Vergl. weiter bei Alaun.)

Das Salz verliert in der Wärme leicht das Krystallwasser, aber selbst in starker Glühhitze nur schwierig alle Säure. Im geschlossenen Rohre lässt sich das Sulfat in gelinder Wärme verflüssigen, doch nicht ohne Trübung, da sich basisches Salz auszuscheiden beginnt.

Prüfung. Um *freie Schwefelsäure* zu erkennen, zerreibt man das Aluminiumsulfat mit einer zur Lösung unzureichenden

Menge kalten Wassers, giesst dieses ab, versetzt es mit der Hälfte seines Volums Weingeist von 0.81 sp. Gew. und filtrirt sogleich von dem niedergeschlagenen Sulfate ab. Das Filtrat wird auf Zusatz einiger Tropfen Tropaeolinlösung rot, wenn freie Säure zugegen ist (Lackmuspapier wird in jedem Falle gerötet).

Wenn man jenem rein wässerigen Auszuge des Aluminiumsulfates ein wenig Kaliumchlorat und jodkaliumhaltigen Kleister zusetzt, so tritt in der Kälte anfangs keine Färbung ein. Erst nach einer Viertelstunde beginnt die Dissociation (Seite 209 und 588) des Sulfates, durch dessen Schwefelsäure alsdann Chlor freigemacht und blaue Jodstärke gebildet wird; dieses erfolgt bei leichter Erwärmung sehr bald. Enthält das diesem Versuche unterworfene Aluminiumsulfat freie Schwefelsäure, so erhält man aber sofort Jodstärke.

Da es bei der Anwendung des Sulfates auf seinen Gehalt an Aluminium ankommt, so gibt die Wägung des mit Ammoniak gefällten, getrockneten und geglühten Oxydes den besten Aufschluss über den Wert der Ware; richtig beschaffen enthält sie 16 pC $Al^2 O^3$. — Das Filtrat ist weiter, namentlich z. B. auf Kalium, Natrium, Zink, zu untersuchen.

Versetzt man die Lösung des Aluminiumsulfates mit Normalnatronlösung, so erhält man erst dann eine Flüssigkeit, welche durch Phenolphtaleïn rot wird, wenn das Aluminium durch Natrium verdrängt und ein kleiner Überschuss von Ätzlauge vorhanden ist. Um die Möglichkeit der Bildung basischer Sulfate zu umgehen, welche sich leicht der Zersetzung entziehen könnten, gibt man Baryumchlorid zu dem Aluminiumsulfat, bis eben alle Schwefelsäure als $SO^4 Ba$ ausgefällt ist, worauf die Salzsäure des hierdurch in der genau entsprechenden Menge gebildeten Aluminiumchlorides mit Natronlauge titrirt wird. Das Chlorid verhält sich der Lauge gegenüber wie das Sulfat; das Aluminiumoxyd wirkt in keinem Falle auf das Phenolphtaleïn.

§ 164. Alaun. — Alumen.

Bildung. Vorkommen. Wenn Schwefeldioxyd oder Schwefelsäure auf Feldspatgesteine einwirkt, so entstehen Aluminiumsulfat und Verbindungen desselben mit Kaliumsulfat, z. B. der *Federalaun* oder *Haarsalz* $(SO^4)^3 Al^2 + 16 OH^2$, der *Aluminit*, Hallit oder Websterit $SO^4 (Al O)^2 + 9 OH^2$, der *Alunit* oder *Alaunstein* $(SO^4)^2 Al K Al^2 (OH)^6$ und endlich der Alaun.

Besonders in vulcanischen Gegenden bilden sich in dieser Art nicht unbedeutende Mengen Alaun. Im Südwesten der Grafschaft Socorro, Gila District, in Neu-Mexico, ungefähr 39° nördl. Br., findet sich ein wahrer Alaunberg.

Darstellung. Diese beruht hauptsächlich auf den hiernach genannten Rohstoffen.

I. *Alunit* kommt in reichlicher Menge in verschiedene Gesteine *(Alaunfels)* eingesprengt oder derb vor.

Die Verarbeitung des Alunits geht darauf aus, das Aluminiumhydroxyd zu entwässern, um die Bildung von basischem Alaun zu verhindern. Dieses wird erreicht, indem man den Alaunfels einige Stunden auf 400 bis 500° erhitzt; höhere Temperatur würde Verlust von Schwefeldioxyd zur Folge haben. Befeuchtet man die geröstete Masse mit Wasser, so zerfällt sie zu einem Brei, welcher an heisses Wasser Alaun abgibt, während Thonerde zurückbleibt.

Der Alaunfels von Allumiera und Tolfa unweit Cività vecchia und Montioni, gegenüber Elba, liefert den römischen Alaun; auch in Ungarn, Griechenland, in der Auvergne findet sich Alunit.

II. In *Alaunschiefer* und *Alaunerde*, welche neben Thon fein verteilte Schwefelkiese, nicht schon Aluminiumsulfat, enthalten, muss durch Verwitterung und Röstung die Bildung von Schwefelsäure herbeigeführt werden. Manche dieser Schiefer kommen in der Braunkohle vor oder sind doch so kohlenstoffreich, dass sie zum Verglimmen gebracht werden können, sich auch wohl freiwillig entzünden, wenn die Erhitzung durch die

Verwitterung der Kiese einmal eingeleitet ist. Je nach den in der Natur gegebenen Bedingungen ist langsamere oder schnellere Verwitterung oder künstliche Röstung vorteilhafter; sehr häufig lässt man der letzteren eine freiwillige Verwitterung vorausgehen. In jedem Falle ist die Bearbeitung des Materiales auf möglichste Ausnutzung des Schwefels gerichtet, sei er nun in Form von Kies, meist FeS^2, Sulfat oder in freiem Zustande vorhanden. Zu weit gehende Erhitzung würde Sublimation des letzteren oder Entwickelung von SO^2 herbeiführen.

Der Schwefelkies liefert zunächst Eisenvitriol und Schwefeldioxyd: $FeS^2 + 6O = SO^4Fe + SO^2$, dann Ferrisulfat, Ferrihydroxyd und Schwefelsäure:

$$2SO^2 + 5O + 5OH^2 + 6SO^4Fe = (SO^4)^6Fe^4 + Fe^2(OH)^6 + 2SO^4H^2.$$

Ferrisulfat und das Hydroxyd vereinigen sich zu basischem Sulfat $(SO^4)^3Fe^2 + 5Fe^2(OH)^6 + 3OH^2$ und die Schwefelsäure wirkt auf Thon und bildet Aluminiumsulfat.

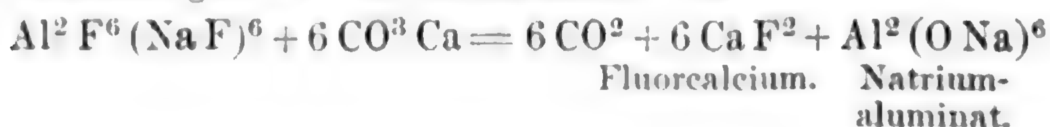
Das Eisensulfat wird bei längerer Berührung mit dem Thone, besonders bei entsprechender Erwärmung, ebenfalls mehr und mehr zur Bildung von Aluminiumsulfat in Anspruch genommen und bei günstigem Verlaufe der Fabrication bleibt nur sehr basisches, an Säure armes Ferrisulfat zurück. Die Producte der Verwitterung oder Röstung werden mit Wasser ausgelaugt, die überschüssige Säure der Lösung vermittelst basischem Alaun abgestumpft, so dass das mit in die Flüssigkeit übergegangene Ferrisulfat nahezu vollständig niederfällt. Der angemessen concentrirten Auflösung des Aluminiumsulfates wird die entsprechende Menge Kaliumsulfat beigegeben, worauf bei ruhigem Stehen grosse, bei gestörter Krystallisation kleine Alaunkrystalle, „Alaunmehl", erhalten werden. Von dem bei guter Fabrication nur noch geringen Eisengehalte lässt sich der Alaun durch Umkrystallisiren befreien.

In der Umgebung der Alaunwerke unweit Lüttich haben sich seit sehr langer Zeit gewaltige Massen Abfälle von Alaunschiefer aufgehäuft, welche durchschnittlich noch gegen 18 pC Thonerde enthalten. Die Aufarbeitung derselben ist in neuerer

Zeit derart in Angriff genommen worden, dass man ihnen in angefeuchtetem Zustande die schwefelige Säure zuführt, welche sich beim Rösten der Zinkblende entwickelt. Das Schwefeldioxyd wird vollständig aufgenommen; nach einiger Zeit wird die Thonerde als Sulfat ausgelaugt und dieses entweder als solches zur Trockne gebracht oder mit Hilfe ammoniakreichen Gaswassers in Alaun übergeführt.

III. Sehr reiner Alaun wird aus *Kryolith*, Fluoraluminiumnatrium $Al^2F^6(NaF)^6$, gewonnen. Dieses Mineral ist 1795 in Grönland und seither nur noch, weniger rein, in Miask im Ural aufgefunden worden. Bei Ivitut (oder Evigtok) in einem Thale der Bucht von Arsuk in Südwest-Grönland, in 61° nördlicher Breite und 48° westlicher Länge (von Greenwich), sind seit 1854 unerschöpfliche Lager des Kryoliths, grösstenteils mit 12 bis 20 pC Quarz, Kalkspat, Flussspat, Bleiglanz, Kiesen und anderen Erzen verunreinigt, aufgeschlossen worden, welche bereits über 100 Million kg jenes Rohstoffes nach America (Fabrik „Natrona" bei Pittsburgh) und Europa geliefert haben. Dänemark hat die Lager als Staatseigentum erklärt und überlässt die Ausbeutung, gegen entsprechende Abgabe, einer Gesellschaft. Die Verschiffung lohnt sich, bis der Kryolithgehalt des Gesteines unter 80 pC sinkt; es ist dann meist dunkelgrün, während das reine Fluoraluminiumnatrium jener Gruben in farblosen, triklinen Krystallen oder in durchscheinenden, blätterigen oder faserigen Massen auftritt.

Der Kryolith lässt sich leicht spalten und zerreiben; auch schmilzt er schon in der einfachen Gaslampe am Platindraht. Man setzt 2 Teile des fein gepulverten Minerals, gemischt mit 3 Teilen Kreide, einer mässigen Glühhitze aus, wobei die Gleichmässigkeit der Einwirkung durch angemessenen Zusatz von Fluorcalcium sehr befördert und doch, ohne eigentliche Schmelzung, auf gutes Zusammensintern beschränkt wird. Das Aluminium geht in Natriumaluminat über:



$$Al^2F^6(NaF)^6 + 6CO^3Ca = 6CO^2 + 6CaF^2 + Al^2(ONa)^6$$

Fluorcalcium. Natriumaluminat.

Mit Wasser ausgezogen, liefert letzteres beim Einleiten von Kohlensäure Soda und Hydroxyd:

$$Al^2(O\,Na)^6 + 3\,CO^2 + 3\,OH^2 = 3\,CO^3\,Na^2 + Al^2(OH)^6.$$

Die Thonerde hält jedoch Natriumcarbonat fest gebunden zurück und kann nur durch sehr anhaltendes Aufkochen davon befreit werden, so dass sie in der Regel nicht zur Darstellung von krystallisirtem Alaun benutzt wird. Meistens löst man den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure, dampft soweit ein, dass die Flüssigkeit nach dem Erkalten erstarrt und bringt diese hauptsächlich aus Aluminiumsulfat bestehende, feste Masse (§ 163, S. 620) auf den Markt. Auf Kaliumalaun kann das Aluminiumsulfat nach dem in II. angegebenen Verfahren verarbeitet werden.

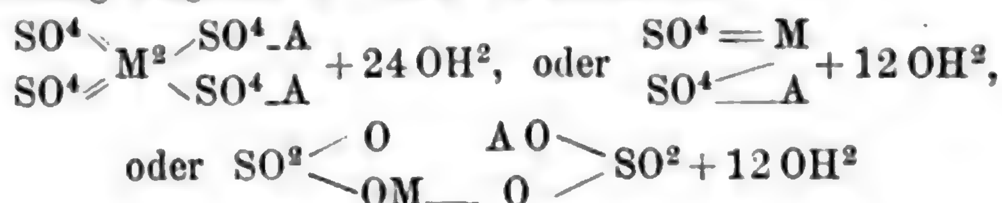
IV. Seit 1861 ist man auf Ablagerungen mehr oder weniger reiner Thonerde aufmerksam geworden, die sich in den verschiedensten Gegenden vorfinden und zieht derartige Mineralien auch zur Alaunfabrication herbei. Nach einem der zuerst ausgebeuteten Fundorte bei les Beaux, unweit Arles, im Rhone-Delta, ist diesen Thonerdehydraten die Bezeichnung *Beauxit* beigelegt worden. Die reine Verbindung scheint der Formel $Al^2O^3 + 2\,OH^2$ oder $Al^2O(OH)^4$ zu entsprechen; statt der hiernach zu erwartenden 74 pC Thonerde Al^2O^3, welche kaum annähernd von einzelnen Sorten in Krain und in les Beaux erreicht werden, bieten andere Beauxite weit geringere Mengen dar und alle sind stark eisenhaltig. In manchen Gegenden ist dieses Mineral durch Zersetzung von Basalt entstanden.

Die Beauxite werden zu Natriumaluminat oder Aluminiumsulfat verarbeitet, indem man sie mit einem Gemenge von Natriumsulfat und Kohle glüht oder auf nassem Wege unter Druck mit Soda oder Schwefelsäure behandelt. Mit dem Natriumaluminat verfährt man, wie unter III. angegeben.

Zusammensetzung.	2 Al	54	10.8
	3 O	48	
	2 K	78	9.9
	O	16	
	$4\,SO^3$	320	33.7
	$24\,OH^2$	432	45.6
	$(SO^4)^4\,Al^2\,K^2 + 24\,OH^2$	948	100.0
	oder $(SO^4)^2\,Al\,K$	258	54.4
	$12\,OH^2$	216	45.6
	$Al\,K\,2\,SO^4 + 12\,OH^2$	474	100.0

Aus gesättigter Alaunlösung werden durch Schwefelsäure von 1.84 sp. Gew. krystallinische Schuppen $(SO^4)^4Al^2K^2 + 19\,OH^2$ (Wasser: 39.8 pC) gefällt.

Der Aufbau des Alauns lässt sich auch durch folgende, der Wertigkeit der Elemente (K einwertig, Al dreiwertig) Rechnung tragende Formeln versinnlichen:



Setzt man M = Al und A = K, so ist durch die Formeln der Kaliumalaun ausgedrückt. Ebensogut lassen sich Verbindungen von gleichem Aufbaue und gleicher Krystallform darstellen, in welchen die Stelle von M durch Chrom, Mangan, Eisen, Gallium, Indium eingenommen und A durch Ammonium, Caesium, Natrium, Rubidium, Thallium, Silber vertreten ist. Das Lithium unterscheidet sich, wie schon § 62, S. 225 erwähnt, durch seine Unfähigkeit, Alaune zu bilden. — Es scheint, dass auch Alkaloïde imstande sind, in die Alaune einzutreten und A zu ersetzen.

Unter den Säuren vermag hingegen nur die Selensäure, $Se\,O^4\,H^2$, Alaune zu bilden wie die Schwefelsäure.

§ 165.

Eigenschaften. Der Alaun krystallisirt in grossen Octaëdern des regulären Systems von 1.754 sp. Gew. bei 15°, welche

mitunter auch Würfelflächen darbieten. Sie ritzen Steinsalz, sind aber weniger hart als Kalkspat. Der Alaun schmeckt eigentümlich herbe („styptisch“) und verhält sich zu Lackmus, Tropaeolin und zu Phenolphtaleïn wie das Aluminiumsulfat (§ 163, S. 620). Auf Methylorange reagirt das Aluminiumhydroxyd wie ein Alkali. Eine Auflösung von Methylorange wird durch Alaun oder Aluminiumsulfat einigermassen gerötet; erhöht man die Färbung durch verdünnte Schwefelsäure und setzt ein wenig Natronlauge zu, so dass reichlich Thonerde gefällt wird, so geht die Farbe wieder in Gelb zurück.

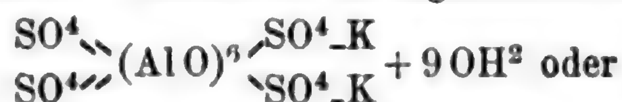
Der Kaliumalaun wird gelöst von 25 Teilen Wasser bei 0°, von 10.5 bei 15°, von 7 bei 20°, von 0.5 bei 100°. Es ist, wenigstens für die Siedetemperatur, anzunehmen, dass der Alaun im Wasser in Kaliumsulfat und Aluminiumsulfat zerfällt.

Derselbe wird von warmem, entwässerten Glycerin reichlich aufgenommen, bleibt bei 17° in 1.7 Teilen gelöst und krystallisirt erst bei längerem Stehen in der Kälte in verzerrten Octaëdern heraus. Von einer Auflösung des Aluminiumsulfates wird der Alaun fast gar nicht aufgenommen.

Er verwittert bei 15 bis 25° auch in trockener Luft nur wenig; der pulverige Beschlag, welcher sich an der Oberfläche des Alaunes bildet, wenn er nicht sorgfältig verschlossen aufbewahrt ist, besteht wesentlich aus Ammoniumsulfat. — Von 60° an gibt der Alaun jedoch langsam $18 OH^2 = 34.2$ pC Wasser ab, die er in der Kälte allmählich wieder anzieht. Bei 120° gehen $20 OH^2$ fort, bei 180° vermag der Alaun nur noch 1 Mol. OH^2 zurückzuhalten. Von 185° an verliert er auch dieses; kleine Mengen Alaun können selbst im Luftstrome von 100°, allerdings erst in einigen Tagen, völlig ihres Wassers beraubt werden; der Rückstand bleibt in Wasser löslich. Glüht man wasserfreien Alaun stark, so entweichen SO^3, SO^2 und Sauerstoff.

Frisch umkrystallisirter, lufttrockener Alaun gibt in zugeschmolzenem Rohre bei 92° eine klare Flüssigkeit, welche sich allmählich trübt, wenn sie wochenlang bei 100° stehen

bleibt. Ohne Zweifel scheidet sich wasserfreier Alaun oder das Gemenge der Sulfate ab. Beim Erkalten erstarrt der flüssig gebliebene Anteil zu einer durchscheinenden Masse, einem basischen Aluminium-Kaliumsulfate, welches sich so plötzlich ausdehnt, dass das Glasrohr zersprengt zu werden pflegt. Dieser Zerfall des Alauns beginnt schon bei der Siedetemperatur des Alcohols; erhitzt man Alaun in geschlossenem Rohre einen Tag lang auf 78°, so zeigt er schon bei der Auflösung in siedendem Wasser eine sehr schwache Trübung. Alaun mit dem vierfachen Gewichte Wasser auf ungefähr 200° erhitzt, oder mit Zink in offener Platinschale erwärmt, liefert neben Zinksulfat und Wasserstoff den sogenannten *basischen Alaun*



$$\begin{matrix} SO^4 \\ SO^4 \end{matrix} (Al\,O)^6 \begin{matrix} SO^4\text{-}K \\ SO^4\text{-}K \end{matrix} + 9\,OH^2 \text{ oder}$$

$$(SO^4)^3\,Al^2 + 2\,Al^2\,(OH)^6\,SO^4\,K^2 + 3\,OH^2,$$

welcher als *Löwigit* der Mineralogen in Schlesien, Ungarn und bei Tolfa vorkommt.

Mit Baryumcarbonat oder Calciumcarbonat geschüttelt, lässt die Alaunlösung alle Thonerde fallen.

Stumpft man die saure Reaction der bei 40° gesättigten Alaunlösung vermittelst eines Alkalis ab, so krystallisirt beim Erkalten der Alaun in Octaëdern mit Würfelflächen oder in Würfeln, seltener in Rhombendodecaëdern, heraus, welche die Seite 626 angegebene Zusammensetzung besitzen. Man löst z. B. 250 g Alaun in 800 g Wasser von 25°, trägt allmählich 45 g Soda ein und überlässt die filtrirte Lösung der langsamen freiwilligen Verdunstung; nach einigen Wochen bilden sich vorherrschend Würfel oder durch Würfelflächen abgestumpfte Octaëder. Auch die anfangs auftretenden Octaëder nehmen nachträglich oft jene Formen an.

Setzt man der Alaunlösung so viel Soda zu, dass eben ein bleibender Niederschlag zu entstehen beginnt, so enthält dieser alles Eisen, sofern der Alaun mit Ferrisalz verunreinigt war. Der so gereinigte *cubische Alaun* aus Italien *(Römischer Alaun)* war daher früher besonders gesucht.

Erhitzt man die Alaunlösung mit Kali auf 230°, so erhält man Rhomboëder von *Alunit* (Seite 622), dessen Aufbau durch folgende Formel veranschaulicht wird:

Hiernach unterscheiden sich Löwigit und Alunit nur im Wassergehalte.

Prüfung. Die Krystallisationsfähigkeit des Alauns ist so gross, dass er mit Leichtigkeit rein geliefert werden kann. Schwermetalle, namentlich Zink und Eisen, dürfen darin nicht vorhanden sein. (Vergl. Aluminiumsulfat § 163, S. 621.)

Bei der Alaunfabrication verwendet die Industrie oft Ammoniumsulfat statt des Kaliumsulfates, so dass *Ammoniumalaun* entsteht, welcher der Kaliumverbindung in betreff der Krystallform, der Löslichkeit und der meisten übrigen Eigenschaften entspricht; auch der Wassergehalt weicht nicht bedeutend ab:

$SO^4(NH^4)^2$	132	52.3 (zusammen mit der folgenden Zeile)
$(SO^4)^3\,Al^2$	342	
$24\,OH^2$	432	47.7
$(SO^4)^4\,Al^2(NH^4)^2 + 24\,OH^2$	906	100.0

Das specifische Gewicht dieses Ammoniumalauns, 1.635, ist geringer als dasjenige des Kaliumalauns. Ersterer dient in der Technik ohne Unterschied zu denselben Zwecken, wie der Kaliumalaun, er enthält sogar noch eine Kleinigkeit mehr Thonerde (11.2 pC). Auch in der Pharmacie besteht eigentlich kein Grund, denselben auszuschliessen, und nur wegen der für alle Fälle zu wahrenden Gleichförmigkeit ist es notwendig, der einen Alaunsorte bestimmt den Vorzug zu geben, und zwar, nach dem Vorgange der meisten Pharmacopöen, dem Kaliumalaun.

Die Prüfung muss also beim Schütteln des Alaunpulvers mit überschüssiger Ätzlauge ohne Ammoniakentwickelung eine klare Lösung liefern.

Der *Natriumalaun* löst sich bei 15° schon in 2 Teilen Wasser und krystallisirt daher weniger gut, auch verwittert er sehr leicht, bei 50° vollständig, so dass er nicht rein in

den Handel kommt, sondern statt seiner meist das oben, Seite 624 erwähnte Natriumaluminat. Eine Verwechselung des Natriumalauns mit den beiden anderen Alaunen ist daher nicht wohl möglich.

Entwässerter Alaun. — Alumen ustum.

Wenn der Alaun rasch erhitzt wird, so bläht er sich stark auf und verwandelt sich in eine sehr lockere, leicht zerreibliche Masse, welche je nach der Temperatur alles oder beinahe alles Wasser verloren hat. Im ersteren Falle beträgt das zurückbleibende Gemisch der Sulfate des Kaliums und Aluminiums 54.4 pC, vorausgesetzt, dass nicht etwa durch übertriebenes Glühen auch Schwefelsäure verjagt worden war. Zur Entwässerung des Alauns reicht eine Hitze von 200^0 vollkommen aus; man zerschlägt denselben in Stücke, die man während einiger Tage bei 80^0 verwittern lässt, zerreibt und dann im Wasserbade, schliesslich auf freiem Feuer, unter Umrühren vollends entwässert.

Für chirurgische Zwecke ist gänzliche Entwässerung erforderlich; das fein gepulverte Präparat ist in sehr gut verschlossener Flasche vor Wasseranziehung zu schützen. Es muss sich, wenn auch langsam, doch schliesslich ohne Rückstand in 20 Teilen warmen Wassers auflösen und darf beim Erhitzen im Glasrohr kein Wasser abgeben und nicht knistern.

Der Ammoniumalaun verhält sich bis gegen 280^0 in betreff der Wasserabgabe wie der Kaliumalaun; wird diese Temperatur nicht überschritten, so enthält der Rückstand noch alles Ammoniumsulfat, aber in stärkerer Hitze beginnt letzteres sich zu zersetzen.

Geschichte. Die auf Verwendung des Alauns beruhenden Gewerbe der Färberei und Weissgerberei haben sich schon im griechischen Altertum entwickelt. Unter *Στυπτηρία* verstand man, allerdings nicht ausschliesslich, den Alaun, und auch dieser letztere Ausdruck selbst dürfte mit dem griechischen *ἅλς*, Salz, zusammenhängen. Alaun oder doch Aluminiumsulfat wurde

seit 580 vor Chr. von griechischen Ansiedlern auf den Liparischen Inseln gesammelt und den phönikischen Färbereien in Panormos (Palermo) geliefert. Auch im Archipelagus, z. B. auf Melos, ferner in mehreren Gegenden Vorderasiens wurde der Alaun in früherer Zeit schon aufgefunden; PLINIUS kannte eine Menge von Puncten, wo Alaun vorkam, sowie auch eine ganze Anzahl medicinischer und technischer Verwendungen desselben.

Die arabischen Chemiker des IX. Jahrhunderts erhielten Alaun aus der Umgebung der Stadt Urfa (zwischen Aleppo und Diarbekir in Mesopotamien) oder Orfa, dem alten Edessa, von den Arabern Rochha genannt. Der hier aus Alunit bereitete Alaun, in Europa bis in das vorige Jahrhundert unter dem Namen *Alumen Rochae*, französisch Alun „*de Roche*“, sehr verbreitet, bildete einen wichtigen Einfuhrartikel der italienischen Handelsrepubliken. 1275 gelangten genuesische Patricier in den Besitz der grossen Alaunwerke von Fokia, dem alten Phokaia, nördlich von Smyrna. In Italien selbst wurde schon im XII. Jahrhundert Alaun auf Ischia und an anderen Orten der vulcanischen Umgebung Neapels dargestellt, seit 1462 auch in Tolfa und Allumiera, nordöstlich von Cività vecchia, ferner bei Volterra und Montioni unweit Livorno im Gebiete der Borsäure (§ 49, S. 181). Die MEDICI in Florenz beuteten seit 1466 die auf päpstlichem Gebiete gelegenen Gruben von Tolfa aus; der „römische“ Alaun war in den Färbereien von Florenz und überall sonst die am meisten begehrte Sorte. (Siehe oben, S. 628).

AGRICOLA erwähnte in der ersten Hälfte des XVI. Jahrhunderts Alaunsiedereien in Böhmen, bei Saalfeld und Lobenstein in Thüringen, bei Plauen und Lüneburg; um das Jahr 1550 gab es auch in Hessen Alaunwerke. Die grossartige Ausbeutung der Alaunschiefer in der Umgebung Lüttichs ist bis 1580 zurück zu verfolgen.

Durch Erhitzung des Alauns hatte man schon lange die Säure erhalten; PARACELSUS hob hervor, dass derselbe ausserdem im Gegensatze zu den Vitriolen, eine „Erde“, kein Metall, enthalte. Erst HOFFMANN (1722) erklärte diese Erde für

eigentümlich, und Marggraf wies 1754 namentlich ihre Verschiedenheit von der Kalkerde, Klaproth 1780 ihre Löslichkeit in Ätzkali nach.

Zur Darstellung des Alauns wurde häufig gefaulter Urin verwendet, so dass ohne Zweifel nicht selten Ammoniumalaun erhalten wurde; Kunkel erklärte in der That 1716, dass der Alaun flüchtiges Laugensalz (Ammoniak) enthalte. Marggraf zeigte 1774, dass die Auflösung von Thonerde in Schwefelsäure erst nach Zusatz von Pottasche Alaun gebe, doch klärten erst Chaptal und Vauquelin 1797 die Bedeutung des Alkalis für die Alaunbildung auf und letzterer fand, dass das Kalium durch Ammonium vertreten werden kann.

Pierer'sche Hofbuchdruckerei. Stephan Geibel & Co. in Altenburg.

BIOL-LIB.
41862
RS421
F5
1888
v.1
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

Digitized by Google